

**Kernresonanzuntersuchungen
zur schnellen Diffusion und Quadrupolrelaxation
in KBr, KCl und LiCl mit Zusätzen von Cu^+
und anderen einwertigen Fremdionen**

Dissertation
zur Erlangung des Grades eines
Doktors der Naturwissenschaften
der Fakultät für Chemie
der Ruhr – Universität Bochum

von
Klaus – Peter Henke
aus Kiel

Bochum 1985



Digitized by the Internet Archive
in 2026

https://archive.org/details/IA41546407_0052

Kernresonanzuntersuchungen
zur schnellen Diffusion und Quadrupolrelaxation
in KBr, KCl und LiCl mit Zusätzen von Cu^+
und anderen einwertigen Fremdionen

Dissertation
zur Erlangung des Grades eines
Doktors der Naturwissenschaften
der Fakultät für Chemie
der Ruhr-Universität Bochum

von

Klaus-Peter Henke
aus Kiel

Bochum 1985

Tag der mündlichen Prüfung: 20. Juni 1985

Vorsitzender:	Prof. Dr. W. Kutzelnigg
1. Gutachter:	Prof. Dr. H. Richterling
2. Gutachter:	Prof. Dr. G. Bergmann
3. Prüfer:	Prof. Dr. E. Jackwerth

Diese Arbeit wurde am Lehrstuhl für Physikalische Chemie I der Ruhr-Universität Bochum in der Zeit von Januar 1982 bis Mai 1985 angefertigt.

Herrn Prof. Dr. H. Richtering danke ich sehr herzlich für die Anregung und Förderung dieser Arbeit; seiner ständigen Diskussionsbereitschaft verdanke ich viele wertvolle Hinweise und Ratschläge.

Die Durchführung dieser Arbeit erforderte eine enge Zusammenarbeit mit allen Mitgliedern des Lehrstuhls, denen ich für ihre Unterstützung ebenfalls herzlich danken möchte.

Mein besonderer Dank gilt den Herren Prof. Dr. G. Bergmann und Prof. Dr. E. Jackwerth, die die Bearbeitung der analytischen Fragestellungen ermöglicht und gefördert haben.

Nicht zuletzt bin ich auch meinem Vater, der alle graphischen Darstellungen zu dieser Arbeit gezeichnet hat, und meiner Frau für die geduldige Reinschrift des Manuskriptes zu großem Dank verpflichtet.

INHALTSVERZEICHNIS

	Seite
1. Einleitung	1
2. Ausgangsposition der Arbeit	3
2.1. Literaturübersicht	3
2.2. Aufgabenstellung	9
3. Kernmagnetische Relaxation durch elektrische Quadrupolwechselwirkung	12
3.1. Grundlagen der kernmagnetischen Resonanz	12
3.2. Elektrische Quadrupolwechselwirkung	17
3.2.1. Statische Quadrupoleffekte	17
3.2.2. Dynamische Quadrupoleffekte	25
3.2.2.1. Spin-Gitter-Relaxation für $I = 3/2$	26
3.2.2.2. Linienbreite und Bewegungsverschmälerung	32
3.3. Spektraldichten für unkorrelierte Bewegungsvorgänge von Gitterfehlern	35
3.3.1. Spektraldichte nach BPP	37
3.3.2. Spektraldichte nach Torrey	39
3.4. Korrelierte Bewegungsvorgänge von Gitterfehlern	41
3.4.1. Das Fünf-Frequenz-Modell	44
3.4.2. Spektraldichte nach Torrey-Wolf	48
4. Beschreibung von Apparatur und Verfahren	50
4.1. Spektrometer und Probenköpfe	50
4.2. Meßverfahren	56

	Seite
4.3. Auswerteverfahren	57
4.3.1. Bestimmung von T_1	57
4.3.2. Auswertung der Relaxationsmaxima	59
5. Probenpräparation	62
5.1. Zu den Grundsubstanzen	62
5.2. Trocknung der Grundsubstanzen	65
5.3. Reinigung des LiCl	68
5.4. Dotierungssubstanzen	70
5.5. Probenherstellungsverfahren und Stammbäume	72
5.6. Analytische Kontrolle durch AAS	80
6. Meßergebnisse und Diskussion	85
6.1. Diffusion in KBr	85
6.1.1. Spin-Gitter-Relaxation in reinem KBr	85
6.1.2. Spin-Gitter-Relaxation in dotiertem KBr	92
6.1.2.1. Dotierung mit CuBr	92
6.1.2.2. Dotierung mit AgBr	99
6.1.2.3. Dotierung mit TlBr	106
6.1.2.4. Dotierung mit SrBr_2	106
6.1.2.5. Weitere Spin-Gitter-Relaxations- messungen an KBr	113
6.1.3. Vergleich mit Breitlinien-, Tracer-, Optischen- und Leitfähigkeitsmessungen	115
6.1.3.1. Breitlinienmessungen	115
6.1.3.2. Tracermessungen	118
6.1.3.3. Optische Messungen	119

	Seite
6.1.4. Intensität der Quadrupolrelaxation in KBr	123
6.1.5. Diskussion der Meßergebnisse	129
6.1.6. Zusammenfassung der Resultate für KBr	134
6.2. Diffusion in KCl	138
6.2.1. Spin-Gitter-Relaxation in reinem KCl	138
6.2.2. Spin-Gitter-Relaxation in CuCl-dotiertem KCl	142
6.2.3. Weitere Spin-Gitter-Relaxationsmessungen an KCl	148
6.2.4. Vergleich mit Tracer-, Optischen- und Leitfähigkeitsmessungen	149
6.2.5. Intensität der Quadrupolrelaxation in KCl	154
6.2.6. Diskussion der Meßergebnisse	156
6.2.7. Zusammenfassung der Resultate für KCl	157
6.3. Diffusion in LiCl	158
6.3.1. Spin-Gitter-Relaxation in reinem LiCl	158
6.3.2. Spin-Gitter-Relaxation in CuCl-dotiertem LiCl	165
6.3.3. Vergleich mit Breitlinien- und Leitfähig- keitsmessungen	171
6.3.4. Intensität der Quadrupolrelaxation in LiCl	172
6.3.5. Diskussion der Meßergebnisse	174
6.3.6. Zusammenfassung der Resultate für LiCl	174
7. Zur Intensität der Quadrupolrelaxation und zur Cu ⁺ -Diffusion in den Alkalichloriden und -bromiden	176

	Seite
8. Zusammenfassung	181
9. Literaturverzeichnis	186
10. Anhang	193

1. Einleitung

Festkörperphysikalische Untersuchungen beschränkten sich zu Beginn dieses Jahrhunderts noch hauptsächlich auf die Erfassung der äußeren Form von Kristallen und deren Symmetrieeigenschaften. Dies änderte sich entscheidend, als 1912 v. Laue die Methode der Röntgenbeugung entwickelt hatte, mit der Bragg 1913 die Kristallstruktur von KCl, KBr, KJ und NaCl bestimmte (1). Dieses in den folgenden Jahren außerordentlich verfeinerte Untersuchungsverfahren ist bis heute das wichtigste und aussagekräftigste zur Strukturbestimmung von Festkörpern. Außer der Strukturbestimmung hat heute die Klärung von Bewegungsvorgängen in Festkörpergittern eine große Bedeutung beispielsweise für die Werkstoff-, Halbleiter- und Kernbrennstofftechnik sowie für die Entwicklung neuartiger Energiespeicher erlangt.

Klassische Methoden, um solche "dynamischen" Prozesse im Festkörper zu studieren, sind die Messung der elektrischen (Ionen)-Leitfähigkeit und der Tracerdiffusion. Mit beiden Verfahren beobachtet man direkt einen makroskopischen Ladungs- bzw. Massetransport.

Untersuchungstechniken der kernmagnetischen Resonanz (NMR) liefern Meßgrößen, die indirekt Aufschluß über Platzwechselvorgänge in Festkörpern geben. Meßgrößen sind hier die Spin-Gitter-Relaxationszeit T_1 , die Spin-Spin-Relaxationszeit T_2 und die Linienbreite ΔB des Kernresonanzabsorptionssignals. Diese hängen direkt von der Wechselwirkung der Gitteratome mit ihrer unmittelbaren Umgebung im Gitter ab, sie sind Ausdruck der im Festkörper ablaufenden mikroskopischen Bewegungsvorgänge. Damit stellen

solche NMR-Experimente primär keine Alternative, sondern eine wertvolle Ergänzung zu klassischen Meßverfahren dar. Die Bandbreite der mit NMR-Meßmethoden erfaßbaren Platzwechselprozesse ist sehr groß. Die Messung der Relaxationszeit T_{10} in einem magnetischen Wechselfeld erfaßt relativ langsame Bewegungsabläufe mit Platzwechselfrequenzen von 10^1 - 10^3 s⁻¹. Der Frequenzbereich von 10^3 - 10^6 s⁻¹ wird durch die Messung der Bewegungsverschmälerung abgedeckt. Für Platzwechselprozesse von 10^6 - 10^{10} s⁻¹ ist die Messung der Spin-Gitter-Relaxationszeit T_1 besonders geeignet. Sehr schnelle Bewegungen bis 10^{11} s⁻¹ können mit der "Spin-Echo"-Meßmethode verfolgt werden.

Die Mehrheit der vorliegenden Arbeiten zum Studium solcher Bewegungsprozesse mit den erwähnten Untersuchungsmethoden befaßt sich mit der Aufklärung von Diffusionsvorgängen in Metallen und Alkalihalogeniden. Die Gruppe der Alkalihalogenide ist wegen der Einfachheit ihrer Struktur und der Periodizität ihrer chemischen und physikalischen Eigenschaften besonders übersichtlich, andererseits sind nicht alle Fragen hinsichtlich der Bewegungsabläufe im Kristallgitter geklärt. Diese Arbeit soll zum Verständnis solcher Vorgänge beitragen. Sie bedient sich dazu ausschließlich Messungen der Spin-Gitter-Relaxationszeit T_1 von solchen Atomkernen in kubischen Ionenkristallen, die ein elektrisches Quadrupolmoment besitzen. An solchen Kernen kann der Platzwechsel von atomaren Gitterfehlern mit Hilfe von T_1 -Messungen verfolgt werden. Das folgende Kapitel 2 gibt eine Übersicht über bereits vorliegende Arbeiten dieser Art, davon ausgehend wird die Zielsetzung dieser Arbeit festgelegt.

2. Ausgangsposition der Arbeit

2.1. Literaturübersicht

Das Studium der Bewegungsvorgänge von Leerstellen, Zwischengitter- und Fremdionen in kubischen Kristallen mit Hilfe der kernmagnetischen Quadrupolrelaxation begann 1955 mit grundlegenden Arbeiten von Cohen und Reif (2,3), die die Diffusion von Leerstellen in AgBr betrafen. Die Autoren entwickelten die notwendigen theoretischen Grundlagen der Quadrupolrelaxation, die 1957 in einem umfangreichen Aufsatz (4) veröffentlicht wurden. 1961 greift Seifert (5) die Reif'sche Arbeit auf und untersucht im AgBr die Verbreiterung der Bromresonanzlinien durch Quadrupolstörung, wobei er auch einen Einfluß monovalenter Fremdionen (Cu^+ , Na^+ , Li^+) auf die Linienverbreiterung feststellt. Es folgen Untersuchungen zur Diffusion von Leerstellen, erzeugt durch Dotierung mit zweiwertigen Kationen in LiBr (6,7), NaF (8) und NaCl (9). Erst 1966 erscheint wieder eine Arbeit, die sich mit der Diffusion eines monovalenten Fremdions befaßt. Kluge (10) stellt im Falle von Cu^+ -dotiertem AgBr fest, daß die effektive integrale Absorption der ^{81}Br -Resonanzlinie bei konstanter Modulationsamplitude in Abhängigkeit von der Temperatur ein Minimum durchläuft. Für diese Beobachtung schlägt er in Verbindung mit Ergebnissen aus selbst durchgeführten Leitfähigkeitsmessungen einen Wanderungsmechanismus der Cu^+ -Ionen im AgBr-Gitter vor, der wegen seiner Relevanz für die vorliegende Arbeit hier kurz wiedergegeben wird: Die Cu^+ -Ionen, substitutionell auf regulären Gitterplätzen eingebaut, begeben sich kurzzeitig auf Zwischengitterplätze unter Zurücklassen einer Leerstelle, die so fest

an das Cu^+ -Ion gebunden ist, daß sie sich während dessen Aufenthalt im Zwischengitter nicht entfernt, jedoch mindestens einen Sprung innerhalb der nächsten Umgebung des Cu^+ -Ions ausführt. Das Intensitätsminimum wird durch den Platzwechsel der Cu^+ -Ionen, nicht aber durch die umspringenden Ag^+ -Lücken erzeugt. Die Konzentration der Cu^+ -Ionen, die Zwischengitterplätze besetzen, wird mit weniger als 10% des Gesamtkupfergehalts angegeben.

Dieses Ergebnis ist insofern überraschend, da man bisher davon ausging, daß das Cu^+ -Ion seine Beweglichkeit einem reinen Zwischengittermechanismus verdankt (11,12). Süptitz räumt jedoch ein (13), daß der reine Zwischengittermechanismus zwar der überwiegende ist, jedoch den von Kluge vorgeschlagenen, der auch durch Leitfähigkeitsmessungen von Müller (14) gestützt wird, nicht ausschließt.

Obwohl diese Kernresonanzmessungen mit Hilfe der Quadrupolrelaxation Informationen geliefert haben, die mit keinem anderen Meßverfahren in dieser Deutlichkeit zu erhalten waren, sucht man in den Jahren nach 1966 lange Zeit vergeblich in der Literatur nach Arbeiten, die die Quadrupolrelaxation zur Aufklärung von Diffusionsvorgängen monovalenter Fremdionen in kubischen Kristallen einsetzen. Möglicherweise ist dies auf die zu diesem Zeitpunkt noch vorhandenen theoretischen Verständnisschwierigkeiten der beobachteten dynamischen Quadrupolwechselwirkung zurückzuführen. So ist zum Beispiel die Frage, was eigentlich genau bei der Diffusion monovalenter Fremdionen den für eine Quadrupolrelaxation notwendigen zeitlich fluktuierenden Gradienten des innerkristallinen elektrischen Feldes verursacht, unbeantwortet.

Erst im Jahre 1974 wird in einer Veröffentlichung von Becker und Richtering (15) diese Fragestellung wieder am Beispiel des Silberbromids aufgegriffen. Sie messen direkt die Breite der ^{81}Br -Resonanzlinie des mit Cu^+ , Na^+ , K^+ , Mg^{2+} und Cd^{2+} dotierten Silberbromids. Es stellt sich dabei heraus, daß auch die Diffusion monovalenter Fremdionen in kubischen Ionenkristallen zu einer Quadrupolrelaxation führt, die im Sinne der Reif'schen Theorie der dynamischen Quadrupolwechselwirkung zwischen Br-Kernen und diffundierenden Überschußladungen quantitativ auswertbar ist. Durch geeignete Dotierungen können spezielle Platzwechselmechanismen identifiziert werden. So wird für die Cu^+ -Bewegung im AgBr der von Kluge beschriebene Platzwechselmechanismus erneut gestützt und damit gezeigt, daß das Verfahren der kernmagnetischen Quadrupolrelaxation auch Prozesse nachweisen kann, die für den makroskopischen Masse-/Ladungstransport nicht entscheidend sind.

Dennoch kann auch diese Arbeit die zuvor gestellte Frage nach der Ursache der dynamischen Quadrupolwechselwirkung nicht klären. Es ergeben sich weitere Fragen, die zunächst nicht beantwortet werden können. So wird gezeigt, daß im Gegensatz zum Cu^+ -Ion die Alkalikationen über Kationenleerstellen wandern und deren Schwellenenergie U_m für die Diffusion aller Kationen etwa gleich groß ist. Nach theoretischen Überlegungen (16) sollte aber U_m mit wachsendem Ionenradius erheblich ansteigen.

1975 ergänzen diese Autoren obige Befunde durch impulspektrometrische Spin-Gitter-Relaxationsmessungen (17) und erweitern die Diffusionsuntersuchungen auf Alkalihalogenide (LiBr, NaBr). Basierend auf der Reif'schen Theorie der Quadrupolrelaxation

werden die entscheidenden Größen quantitativ erläutert und die Größenordnung der Effekte abgeschätzt. Die quantitative Auswertung der Meßergebnisse wird ausführlich dargelegt. Wesentlichstes Ergebnis dieser Arbeit ist, daß sich aus den Kernresonanzmessungen (T_1 und ΔB) unmittelbar ein Absolutwert der mittleren Sprungfrequenz des Gitterfehlers bei der Temperatur am Relaxationsmaximum ergibt. Aus der Form des Temperaturverlaufs von $1/T_1$ bzw. ΔB erhält man die zu diesem Sprungprozess zugehörige Aktivierungsenergie. Es wird aufgrund experimenteller Beobachtungen kurz angesprochen, daß die Intensität der Quadrupolwechselwirkung bei der Interpretation der Meßergebnisse eine wesentliche Rolle spielt.

Aufgrund dieser Erkenntnisse werden 1976 Sprungfrequenzen und Diffusionskoeffizienten von Cu^+ und Ag^+ in LiBr ermittelt (18) und ähnliche Messungen an TlBr vorgenommen.

1978 erstellt Becker (19) in seiner Habilitationsschrift die theoretischen Grundlagen, die zum Verständnis der Relaxationsvorgänge infolge quadrupolarer Wechselwirkung durch Diffusion homovalenter Fremdionen in einfachen kubischen Ionenkristallen notwendig sind und prüft im Falle des AgBr , AgCl , LiBr , CuBr und TlBr die Zuverlässigkeit dieser Methode durch Vergleich seiner experimentellen Ergebnisse mit denen anderer Verfahren. Sehr ausführlich wird hier der Mechanismus der Cu^+ -Diffusion in AgBr diskutiert, der bereits von Kluge vorgeschlagen worden ist und sich im wesentlichen als zutreffend erweist. Es sei hier vollständigshalber angemerkt, daß 1982 auch Tracer-Diffusionsmessungen von Schäfer (20) diesen Mechanismus stützen. Becker zeigt aber auch auf, daß die Diffusion von Cu^+ in LiBr

anders verläuft. In diesem Fall deutet er seine experimentellen Befunde, die sich aus Messungen der Linienbreite der ^{81}Br - und ^7Li -Resonanzen ergeben, durch einen Leerstellenmechanismus bei gleichzeitiger Existenz von Assoziationseffekten. Daraus ergibt sich eine um den Faktor 15 größere Geschwindigkeit der Cu^+ -Ionen gegenüber den Wirtskationen. Spin-Gitter-Relaxationsmessungen zu diesem Thema sind zur Zeit im Gange (21).

Aus einem Übersichtsartikel von Schöllhorn (22) geht hervor, daß das Cu^+ -Ion in vielen Festkörpern auch komplizierterer Struktur als die bisher betrachteten durch eine ungewöhnlich schnelle Diffusion auffällt. Damit stellt sich die Frage, ob die Cu^+ -Ionen in allen Alkalihalogeniden schneller diffundieren als die Wirtskationen und ob sich der Diffusionsmechanismus mit Hilfe der kernmagnetischen Quadrupolrelaxation aufklären läßt.

Für die Alkalijodide hat Budde (23-26) diese Frage beantwortet. Er stellt fest, daß Cu^+ -Ionen in LiJ , NaJ , KJ und RbJ sehr viel schneller wandern als die Wirtskationen, ihre Geschwindigkeit nimmt dabei in der genannten Reihenfolge der Jodide vom LiJ bis zum RbJ ab. Aus den Spin-Gitter-Relaxations-, Breitlinien- und Leitfähigkeitsmessungen wird geschlossen, daß die Cu^+ -Ionen in den Alkalijodiden (LiJ bis RbJ) auf Zwischengitterplätzen eingebaut sind, wodurch sich die schnelle Diffusion erklärt. Die Sprungfrequenz der Cu^+ -Fremdionen in CsJ ist nur unwesentlich größer als die der Wirtskationen. Aus den Kernresonanzmessungen schließt Budde, daß die Cu^+ -Ionen in CsJ substitutionell eingebaut werden und dem gleichen Diffusionsmechanismus folgen wie die Cs^+ -Ionen.

Über die Cu^+ -Diffusion in den Alkalifluoriden liegen bis heute keinerlei kernmagnetische Quadrupolrelaxationsmessungen vor.

Die Cu^+ -Diffusion in den Alkalichloriden und -bromiden ist mit dieser Methode teilweise untersucht worden, so, - wie schon erwähnt -, von Becker und Hamann in LiBr, ferner von Sackmann (27) in RbCl sowie von Schröer (28) in RbBr und ansatzweise von Grünendahl (29) in KBr und KCl. Mit Ausnahme der Messungen von Becker handelt es sich bei den zuletzt zitierten Arbeiten ausschließlich um Darstellungen von Ergebnissen aus Spin-Gitter-Relaxationsmessungen. Messungen der Linienbreite der ^{81}Br -Resonanz an Cu^+ - und Sr^{2+} -dotiertem KBr sind von Lingscheidt (30) durchgeführt worden. Für LiCl existieren keinerlei analoge Untersuchungen, für NaCl und NaBr sind solche in Vorbereitung. Messungen der Spin-Gitter-Relaxationszeit und der Linienbreite von ^{81}Br an Li^+ -dotiertem KBr und RbBr stammen von Borgelt (31).

Bisher wurden überwiegend solche Arbeiten zitiert, die über Platzwechselvorgänge homovalenter Fremdionen in kubischen Ionenkristallen mit Hilfe der kernmagnetischen Quadrupolwechselwirkung berichten. Es liegen aber auch einige Veröffentlichungen vor, die Ergebnisse solcher Untersuchungen mit anderen Verfahren (insbesondere Tracermessungen) schildern. Eine große Zahl von Publikationen informiert über Studien von Selbstdiffusionsprozessen der Wirtskationen sowie über Bewegungsabläufe der Leerstellen in Ionenkristallen aufgrund von Messungen der elektrischen Leitfähigkeit. Diese Arbeiten alle zu nennen, würde den Rahmen dieser Dissertation sprengen. Soweit Vergleiche mit anderen Methoden im Laufe dieser Arbeit notwendig werden, wird die zu Hilfe genommene Literatur vor Ort zitiert und

besprochen. Ansonsten sei hier nur auf Übersichtsartikel und darin angegebene Literatur verwiesen, z.B. Süptitz und Teltow (32), Friauf (33) und Bollmann (34).

2.2. Aufgabenstellung

Im Anschluß an die Arbeit von Budde über die Cu^+ -Diffusion in den Alkalijodiden und angesichts der noch unvollständigen Untersuchungen zur Cu^+ -Diffusion in den Alkalichloriden und -bromiden besteht ein Ziel der vorliegenden Arbeit darin, mit Hilfe von Spin-Gitter-Relaxationsmessungen einen Beitrag zur Klärung der Cu^+ -Bewegung in KBr, KCl und LiCl zu leisten.

Ein zweites Ziel dieser Arbeit liegt darin, die Intensität der Quadrupolwechselwirkung, die in der Größe der Spin-Gitter-Relaxationsrate zum Ausdruck kommt, in Abhängigkeit von der Dotierungskonzentration von Fremdionen zu verfolgen, um hieraus weitere Aufschlüsse über den Diffusionsmechanismus solcher Zusätze zu erhalten. Diese Intensitätsuntersuchung ist bisher in keiner der zitierten Arbeiten ausführlich durchgeführt worden, obwohl bereits 1975 in der Arbeit von Becker et al. (17) auf die Wichtigkeit solcher Messungen hingewiesen wurde. In der vorliegenden Dissertation soll dieser Aspekt zunächst anhand mehrerer Cu^+ -Dotierungen in den genannten Alkalihalogeniden erörtert werden. Darüberhinaus interessiert natürlich auch, ob unterschiedliche Konzentrationen anderer monovalenter Fremdionen und vielleicht auch Leerstellen den gleichen oder einen anderen Einfluß auf die Intensität der Quadrupolrelaxation

haben als dies für Cu^+ -Dotierungen gefunden wird. Dieser Frage wird anhand mehrerer Ag^+ - und Sr^{2+} -Dotierungen in KBr nachgegangen; auch Tl-dotiertes KBr wird untersucht.

Ein drittes Ziel dieser Arbeit ist, die gewonnenen Erkenntnisse über die Cu^+ -Diffusion in KBr, KCl und LiCl mit denen in anderen Alkalihalogeniden vergleichend in Relation zu setzen, um eine Übersicht über die Cu^+ -Diffusion in den Alkalichloriden und Alkalibromiden zu bekommen.

Im folgenden Kapitel 3 werden die zum Verständnis dieser Arbeit notwendigen theoretischen Grundlagen der kernmagnetischen Quadrupolrelaxation ausgeführt.

Das Kapitel 4 berichtet über die meßtechnischen Gesichtspunkte dieser Arbeit. Da diese bereits bei anderen Autoren ausführlich nachzulesen sind, wird hier nur ein kurzer Bericht gegeben.

Physikalische und chemische Eigenschaften der untersuchten Substanzen werden in Kapitel 5 vorgestellt. Ferner wird hier die Probenpräparation, insbesondere die Dotierung, ausführlich beschrieben und über die analytische Kontrolle der Dotierungsmanipulation berichtet.

Kapitel 6 bildet den Hauptbestandteil dieser Arbeit und berichtet über die Meßergebnisse in allen Einzelheiten. Vergleiche mit Leitfähigkeitsmessungen und, - soweit existent -, mit Tracer- und anderen Meßmethoden werden angestellt und diskutiert. Dieses Kapitel gliedert sich gemäß der Zielsetzung nach den zu untersuchenden Substanzen KBr, KCl und LiCl in drei

Abschnitte. Jedem dieser Abschnitte ist eine kurze Zusammenfassung angehängt.

Dem dritten Ziel dieser Arbeit, der Übersicht über die Cu^+ -Diffusion in den Alkalichloriden und -bromiden wird im Kapitel 7 Rechnung getragen.

Kapitel 8 enthält die Zusammenfassung dieser Dissertation.

Das Literaturverzeichnis und der Anhang, in dem alle Meßdaten dieser Arbeit in Tabellenform aufgelistet sind, bilden den Abschluß dieser Arbeit.

3. Kernmagnetische Relaxation durch elektrische Quadrupolwechselwirkung

Da sich in dieser Arbeit sämtliche Untersuchungen auf die Messung der kernmagnetischen Spin-Gitter-Relaxationszeit T_1 an Kernen mit einem Kernspin $I = 3/2$ in polykristallinen Ionenkristallen beschränken und im Zusammenhang mit Messungen der Linienbreite ΔB diskutiert werden, wird die folgende theoretische Ausführung auf die Diskussion dieser beiden Größen unter den genannten Bedingungen begrenzt.

3.1. Grundlagen der kernmagnetischen Resonanz

Der Drehimpuls $\vec{p}$ eines Atomkernes mit der Kernspinquantenzahl $I > 0$ ist gegeben durch:

$$\vec{p} = \hbar \vec{I} \quad (3.1.1.)$$

Mit der elektrischen Ladung des Atomkerns und dem Drehimpuls ist ein magnetisches Dipolmoment $\vec{\mu}$ verbunden:

$$\vec{\mu} = \gamma \vec{p} = \gamma \hbar \vec{I} \quad (3.1.2.)$$

Drehimpuls und Dipolmoment sind parallel oder antiparallel zueinander orientiert. γ ist eine kernspezifische Konstante und wird als "magnetogyrisches Verhältnis" bezeichnet. Die Wechselwirkungsenergie zwischen dem magnetischen Moment $\vec{\mu}$ und der Induktionsflußdichte $\vec{B}_0 = (0, 0, B_z)$ wird durch den Zeeman-Hamiltonoperator $\hat{H}_Z$ beschrieben:

$$\hat{H}_Z = -\vec{\mu} \cdot \vec{B}_0 = -\hbar \gamma B_z \hat{I}_z \quad (3.1.3.)$$

Der Index Z bezieht sich im folgenden immer auf die Beschreibung der Zeemann-Aufspaltung, der Index z bezeichnet die z-Richtung eines Koordinatensystems (x,y,z). Der Kernspinoperator $\hat{I}_z$ besitzt (2I+1) Eigenwerte, damit sind die Energieeigenwerte E_m von $\hat{H}_z$ mit $m = (I, I-1, \dots, -I)$ gegeben durch:

$$E_m = -\gamma \hbar B_z m \quad (3.1.4.)$$

Das Anlegen eines Magnetfeldes¹⁾ hebt die (2I+1)-fache Entartung der Energiezustände auf und führt zu (2I+1) äquidistanten Zeemann-Energieniveaus mit der Energiedifferenz ΔE

$$\Delta E = E_m - E_{m+1} = \gamma \hbar B_z \quad (3.1.5.)$$

Alle NMR-Experimente beruhen darauf, durch geeignete Einstrahlung elektromagnetischer Energie mit Hilfe eines Hochfrequenzfeldes Übergänge zwischen diesen Energieniveaus zu erzwingen, um die Auswirkungen auf das Kernspinsystem zu registrieren und zu analysieren. Solche Übergänge können dann stattfinden, wenn die Resonanz-(Lamor-)Bedingung erfüllt ist:

$$\Delta E = \hbar \gamma B_z = \hbar \omega_L \quad (3.1.6.)$$

$$\omega_L = \gamma B_z \quad (3.1.7.)$$

¹⁾ In der Literatur werden die physikalischen Größen "Induktionsflußdichte" $\vec{B}$ und "Magnetfeld" $\vec{H}$ oft nicht klar getrennt und synonym benutzt. Wegen der Proportionalität $\vec{H} = \mu_0 \vec{B}$ führt dies in der Regel zwar nicht zu falschen Aussagen, aber die Einheiten von B und H müssen beachtet werden. Die Einheit von B ist im SI-System Tesla = Vs·m⁻² (cgs-System: Gauß), die von H ist A·m⁻¹ (cgs-System: Oerstedt). Im folgenden Text wird einheitlich der Begriff "Magnetfeld" benutzt, in den Formeln wird aber konsequent zwischen $\vec{B}$ und $\vec{H}$ unterschieden.

Im thermodynamischen Gleichgewicht folgt die Besetzung der verschiedenen Kernenergieniveaus einer Boltzmann-Verteilung; damit ist das Besetzungsverhältnis der benachbarten Energieniveaus gegeben durch:

$$\frac{N_m}{N_{m+1}} = \exp \left[- \frac{E}{kT} \right] \approx 1 - \frac{\Delta E}{kT} \quad , \quad \text{da } \frac{\Delta E}{kT} \ll 1 \quad (3.1.8.)$$

Makroskopisch entspricht jedem Besetzungsverhältnis N_m/N_{m+1} eine bestimmte Magnetisierung M_z^0 in Richtung des äußeren Magnetfeldes (z-Richtung). Eine Energieaufnahme des Kernspinsystems bewirkt also eine Änderung der Population der Kernenergieniveaus. Wird die Energiezufuhr unterbrochen, strebt das System wieder seinem Gleichgewichtszustand entgegen. Diese zeitliche Änderung der Magnetisierung folgt im einfachsten Fall einem Zeitgesetz erster Ordnung

$$\frac{dM_z}{dt} = \frac{1}{T_1} \left(M_z^0 - M_z(t) \right) \quad (3.1.9.)$$

und läßt sich experimentell verfolgen. Die für diesen Vorgang charakteristische Zeitkonstante T_1 wird als "Spin-Gitter-Relaxationszeit" bezeichnet.

Die Resonanzbedingung (3.1.7.) bezieht sich allerdings auf den hypothetischen Fall, daß das Kernresonanzexperiment am nackten Kern durchgeführt werden kann. In allen praktisch realisierbaren Fällen ist diese jedoch zu modifizieren:

$$\omega_L = \gamma \left[B_z + \sum_i B_i \right] = \gamma B_{\text{eff}} \quad (3.1.10.)$$

B_i bezeichnet innere Magnetfelder verschiedenen Ursprungs, die B_z am Kernort verändern. So induzieren Elektronen ein dem äußeren

Feld entgegengerichtetes Feld; diesen Vorgang bezeichnet man als "diamagnetische Abschirmung". Wirksam am Kernort ist somit nur ein "effektives" Magnetfeld B_{eff} . Da nun B_{eff} von Kernort zu Kernort verschieden ist, beobachtet man experimentell eine gewisse Breite ΔB der Resonanzlinie. Diese Verbreiterung wird maximal, wenn man den Einfluß solcher lokaler Magnetfelder in einem Gitter ohne jede Kernbewegung (starres Gitter) betrachtet. Eine solche Linienbreite wird "statische Linienbreite" genannt.

Quantenmechanisch bedeutet die Betrachtung solcher "Realfälle", daß der Gesamt-Hamiltonoperator $\hat{H}$ eines Kernspinsystems sich aus dem Zeeman-Hamiltonoperator $\hat{H}_Z$ und weiteren "Störanteilen" zusammensetzt.

$$\hat{H} = \hat{H}_Z + \sum_i \hat{H}_i \quad (3.1.11.)$$

Unter der Voraussetzung, daß diese Störanteile $\sum_i \hat{H}_i$ klein gegen $\hat{H}_Z$ sind, können diese im Rahmen einer zeitabhängigen und zeit-unabhängigen Störungsrechnung untersucht werden. Im wesentlichen gibt es drei Prozesse, die den Störungsanteil bestimmen:

- a) Ein Anteil kommt durch die Wechselwirkung zwischen dem Kerndipolmoment und dem durch die Elektronenhülle des Kernes induzierten Magnetfeld zustande. Diese Wechselwirkung bezeichnet man als "chemische Verschiebung". Sie bleibt im Rahmen dieser Arbeit ohne Bedeutung, da in einem Festkörper dieser Beitrag zu $\hat{H}$ klein ist gegenüber den folgenden Störungen.
- b) Ein zweiter Anteil entsteht durch die direkte magnetische Wechselwirkung der Kerndipole untereinander, die durch ihre diffusionsbedingte Relativbewegung verursacht wird. Dieser

Anteil ist bei Kernen, die nur ein Dipolmoment besitzen ($I=1/2$) und bei paramagnetischen Atomen besonders wichtig.

c) Der dritte Anteil kommt durch die Wechselwirkung des Quadrupolmoments eines Kernes ($I \geq 1$) mit einem am Kernort zeitlich veränderlichen elektrischen Feldgradienten (EFG) zustande ($\hat{H}_Q$).

Damit läßt sich der Gesamt-Hamiltonoperator $\hat{H}$ aufgliedern in:

$$\hat{H} = \hat{H}_Z + \hat{H}_D + \hat{H}_Q \quad (3.1.12.)$$

Diese Arbeit befaßt sich hauptsächlich mit der Wechselwirkung, die durch $\hat{H}_Q$ beschrieben wird. Daher wird auf andere Wechselwirkungen nur eingegangen, sofern dies unbedingt notwendig erscheint. Eine ausführliche Abhandlung aller dieser Wechselwirkungen ist den Lehrbüchern von Andrew (35), Lösche (36), Abragam (37) und Slichter (38) zu entnehmen.

In der Tabelle 3.1. sind die Kerndaten der Alkali- und Halogenisotope aufgelistet, die für diese Arbeit interessant sind. Dar- aus ist zu ersehen, daß sich Messungen an den Kaliumisotopen wegen der geringen Empfindlichkeit kaum durchführen lassen. Von den Lithiumisotopen ist das ^7Li in der Kernresonanz gut meßbar, doch wird bei diesem Kern wegen seines relativ großen Dipol- und gleichzeitig kleinen Quadrupolmomentes die Spin-Gitter-Relaxation durch Dipolwechselwirkung bestimmt. Bei allen Chlor- und Bromisotopen verläuft die Spin-Gitter-Relaxation vollständig über Quadrupolwechselwirkung. Da zudem die ^{35}Cl - und ^{81}Br -Isotope die größere Empfindlichkeit gegenüber den anderen besitzen, sind alle Kernresonanzmessungen der vorliegenden Arbeit an diesen Kernen durchgeführt worden.

	h (%)	I	$\gamma \cdot 10^{-4}$ ($s^{-1} T^{-1}$)	Q ($10^{-28} m^2$)	γ_{∞}	μ (μ_B)	E
^{39}K	93,26	3/2	1248	+0,059	-21,78	0,39097	$5,1 \cdot 10^{-4}$
^{41}K	6,73	3/2	685	+0,061	-21,78	0,21459	$8,4 \cdot 10^{-5}$
6Li	7,5	1	3937	-0,00064	+ 0,255	0,82192	$8,5 \cdot 10^{-3}$
7Li	92,5	3/2	7224	-0,041	+ 0,255	3,2560	$2,9 \cdot 10^{-1}$
^{35}Cl	75,77	3/2	2621	-0,0825	-41,999	0,82091	$4,7 \cdot 10^{-3}$
^{37}Cl	24,23	3/2	2182	-0,0649	-41,999	0,68330	$2,7 \cdot 10^{-3}$
^{79}Br	50,69	3/2	6702	+0,293	-85,52	2,0990	$7,9 \cdot 10^{-2}$
^{81}Br	49,31	3/2	7225	+0,272	-85,52	2,2626	$9,9 \cdot 10^{-2}$
Quelle	(39)		(40)	(39)	(41)	(40)	(40)

Tab. 3.1.: Kernmagnetische Eigenschaften einiger Isotope

h: natürliche Häufigkeit, I: Kernspin, γ : gyromagnetisches Verhältnis, Q: Quadrupolmoment, γ_{∞} : Sternheimerfaktor, μ : Dipolmoment in Einheiten von Kernmagnetonen $\mu_B = 5,0505 \cdot 10^{-27} JT^{-1}$, E: relative Empfindlichkeit, bezogen auf 1H bei gleichem Feld und gleicher Anzahl von Kernen

3.2. Elektrische Quadrupolwechselwirkung

3.2.1. Statische Quadrupoleffekte

Atomkerne mit einem Spin $I \geq 1$ besitzen außer einem magnetischen Dipolmoment auch ein elektrisches Quadrupolmoment Q. Anschaulich kann man sich einen Quadrupol durch eine Anordnung von vier, dem Betrag nach gleich großen Ladungen q aufgebaut vorstellen, so, daß sich zwei gleichnamige Ladungen an den Enden einer linearen Anordnung befinden (Abb. 3.1.).

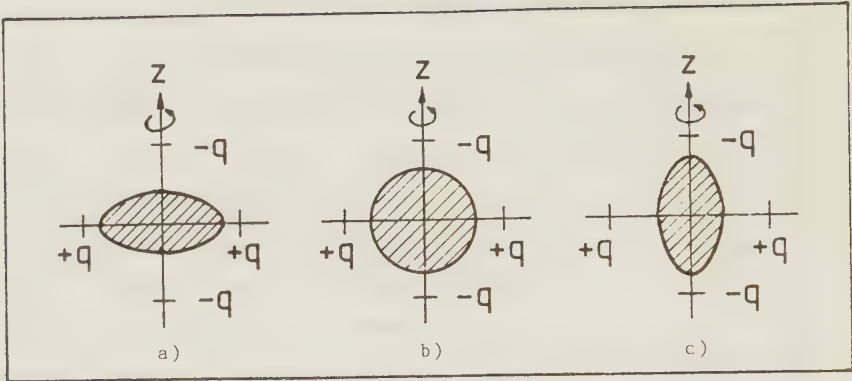


Abb. 3.1.: Kernquadrupolmoment mit rotationssymmetrischer Ladungsverteilung

a) für $Q < 0$, $I \geq 1$ b) für $Q = 0$, $I = 3/2$ c) für $Q > 0$, $I \geq 1$

Formal ist Q die Komponente Q_{zz} eines Tensors 2. Stufe $\{Q_{ik}\}$ in Richtung z der Drehimpulsachse. Der Tensor $\{Q_{ik}\}$ ist symmetrisch. Nach einer Hauptachsentransformation sind alle Nichtdiagonalglieder Null. Da auch die Summe aller Hauptdiagonalglieder Null ist (86), folgt:

$$\sum_j Q_{jj} = 0 \quad \leftrightarrow \quad -Q_{zz} = Q_{xx} + Q_{yy} \quad (3.2.1.)$$

Wegen der Rotationssymmetrie gilt

$$Q_{xx} = Q_{yy} \quad (3.2.2.)$$

und damit

$$Q_{xx} = Q_{yy} = -\frac{1}{2} Q_{zz} \quad (3.2.3.)$$

Damit reicht also $Q \equiv Q_{zz}$ zur vollständigen Beschreibung des Kernquadrupolmomentes aus. Es sei hier auf die Arbeiten von Ramsay (42) sowie von Cohen und Reif (4) verwiesen, in denen diese Zusammenhänge ausführlich diskutiert werden.

Bringt man nun einen solchen Quadrupol in ein elektrisches Feld $\vec{E} = (E_x, E_y, E_z)$, das nicht homogen ist und einen Gradienten V_{zz}

$$V_{zz} = - \frac{\partial E_z}{\partial z} \neq 0 \quad (3.2.4.)$$

besitzt, so wirkt auf diesen ein Drehmoment. Ein Kristallfeld mit einem Feldgradienten ist daher in der Lage, eine Ausrichtung der Kerndrehimpulsachse des Quadrupols zu bewirken.

Der elektrische Feldgradient (EFG) $\{V_{ik}\}$

$$\{V_{ik}\} = \frac{\partial}{\partial k} E_i \quad (i, k : x, y, z) \quad (3.2.5.)$$

ist wie das Quadrupolmoment durch einen Tensor 2. Stufe zu beschreiben. Dieser ist aber im Gegensatz zum Quadrupolmoment m allgemeinen nicht rotationssymmetrisch. Die Abweichung von der Rotationssymmetrie wird durch den Asymmetrieparameter η erfaßt:

$$\eta = \frac{V_{xx} - V_{yy}}{V_{zz}} \quad (3.2.6.)$$

mit

$$|V_{xx}| \leq |V_{yy}| \leq |V_{zz}| = eq \quad (3.2.7.)$$

Für symmetrische Fälle folgt natürlich:

$$V_{xx} = V_{yy} = -\frac{1}{2} V_{zz} \quad (3.2.8.)$$

Die Wechselwirkung zwischen dem Quadrupolmoment und dem EFG wird durch den Hamiltonoperator $\hat{H}_q$ beschrieben, der über eine zeitunabhängige Operatorfunktion $\hat{Q}_q$ und eine zeitabhängige Feldgradientenfunktion V_q in der folgenden Weise definiert

ist (siehe Cohen und Reif (4), Kanert und Mehring (43)):

$$\hat{H}_Q = \sum_{q=-2}^2 \hat{Q}_q V_{-q} \quad (3.2.9.)$$

mit

$$\hat{Q}_0 = A (3\hat{I}_z^2 - I(I+1)) \quad (3.2.10 \text{ a})$$

$$\hat{Q}_{\pm 1} = A (\hat{I}_z \hat{I}_{\pm} + \hat{I}_{\pm} \hat{I}_z) \quad (3.2.10 \text{ b})$$

$$\hat{Q}_{\pm 2} = A \hat{I}_{\pm}^2 \quad (3.2.10 \text{ c})$$

und $V_0 = V_{zz} \quad (3.2.11 \text{ a})$

$$V_{\pm 1} = (V_{xz} \pm i V_{yz}) \quad (3.2.11 \text{ b})$$

$$V_{\pm 2} = \frac{1}{2} (V_{xx} - V_{yy}) \pm i V_{xy} \quad (3.2.11 \text{ c})$$

sowie

$$A = \frac{eQ}{4I(2I-1)} \quad (3.2.12.)$$

$$\hat{I}_{\pm} = \hat{I}_x \pm i \hat{I}_y \quad (3.2.13.)$$

Die Anwendung des Kernspinoperators $\hat{I}_z$ auf eine Kernspineigenfunktion χ_m ergibt deren Eigenwert E_m . Die Anwendung von $\hat{I}_+$ und $\hat{I}_-$ ergibt die nächsthöheren/ -niedrigeren Energieeigenwerte.

Daraus ergeben sich die von Null verschiedenen Matrixelemente:

$$\langle m | \hat{H}_Q | m \rangle = A (3m^2 - I(I+1)) V_0 \quad (3.2.14 \text{ a})$$

$$\langle m \pm 1 | \hat{H}_Q | m \rangle = A (2m \pm 1) \sqrt{(I \mp m)(I \pm m - 1)} V_{\pm 1} \quad (3.2.14 \text{ b})$$

$$\langle m \pm 2 | \hat{H}_Q | m \rangle = A \sqrt{(I \mp m)(I \mp m - 1)(I \pm m - 1)(I \pm m + 2)} V_{\pm 2} \quad (3.2.14 \text{ c})$$

Im Zusammenhang mit der Störungsrechnung k-ter Ordnung erhält man daraus die Energieeigenwerte $E_m^{(k)}$ der Kernspinzustände, die als Reihenentwicklung angegeben werden können, solange die Quadrupolstörung klein ist gegenüber der Zeeman-Energie:

$$E_m = \sum_{k=0}^n E_m^{(k)} \quad (3.2.15.)$$

Der wichtige Fall der Quadrupolstörung 1. Ordnung und $I=3/2$ soll hier genauer betrachtet werden. Es gilt laut (3.1.14) und (3.2.15.):

$$\hat{H} = \hat{H}_Z + \hat{H}_Q^{(1)} \quad (3.2.16.)$$

$$E_m = E_m^{(0)} + E_m^{(1)} \quad (3.2.17.)$$

Nach (3.1.5.) und (3.2.14 a) ist

$$E_m^{(0)} = \langle m | \hat{H}_Z | m \rangle = -m\gamma\hbar B_Z \quad (3.2.18.)$$

$$E_m^{(1)} = \langle m | \hat{H}_Q | m \rangle = A \{3m^2 - I(I+1)\} \cdot V_0 \quad (3.2.19.)$$

Für $I=3/2$ ist

$$A = \frac{eQ}{4I(2I-1)} = \frac{eQ}{12} \quad (3.2.20.)$$

Daraus ergeben sich die Energieeigenwerte

$$E_{-3/2}^{(1)} = 3 A V_0 = \frac{1}{4} eQ V_0 \quad (3.2.21 a)$$

$$E_{-1/2}^{(1)} = -3 A V_0 = -\frac{1}{4} eQ V_0 \quad (3.2.21 b)$$

$$E_{+1/2}^{(1)} = -3 A V_0 = -\frac{1}{4} eQ V_0 \quad (3.2.21 c)$$

$$E_{+3/2}^{(1)} = 3 A V_0 = \frac{1}{4} eQ V_0 \quad (3.2.21 d)$$

und damit die Energiedifferenzen:

$$E_{-3/2}^{(1)} - E_{-1/2}^{(1)} = \frac{1}{2} eQV_0 = \hbar\omega_Q = 6 \text{ AV}_0 \quad (3.2.22 \text{ a})$$

$$E_{-1/2}^{(1)} - E_{+1/2}^{(1)} = 0 \quad (3.2.22 \text{ b})$$

$$E_{1/2}^{(1)} - E_{3/2}^{(1)} = -\frac{1}{2} eQV_0 = -\hbar\omega_Q = -6 \text{ AV}_0 \quad (3.2.22 \text{ c})$$

$$\text{mit} \quad \hbar\omega_Q = \frac{3}{2} \frac{eQ}{I(2I-1)} \cdot V_0 = 6 \text{ AV}_0 \quad (3.2.23.)$$

Das bedeutet: Die Frequenz des Zentralübergangs ω_L bleibt bei einer Quadrupolstörung erster Ordnung erhalten, die Frequenzen der beiden anderen Übergänge werden um den Betrag $\hbar\omega_Q$ erhöht bzw. erniedrigt.

Becker (19) hat explizit vorgerechnet, welche Konsequenz diese Aufspaltung auf die Linienform des Resonanzsignals hat:

In einem idealen fehlerlosen kubischen Kristall ist der EFG aus Symmetriegründen Null. Gitterfehler, die jeder reale Kristall aufgrund seiner Eigenfehlordnung aufweist, führen zur Existenz eines EFG, der einer Verteilung unterliegt. Als Folge dieser Verteilung verbreitern sich die Satellitenlinien. Diese Verbreiterung kann so groß werden, daß beim Resonanzexperiment die Satellitenlinien der Beobachtung entgehen. Besonders trifft dies auf Messungen am ^{81}Br - und ^{127}J -Kern in polykristallinen Substanzen zu, da diese Kerne sehr empfindlich auf quadrupolare Wechselwirkung ansprechen. Die Intensität des Absorptionssignals sinkt in einem solchen Fall von 1 auf 0,4 ab. Diese Zusammenhänge sind schon von Pound (44) beobachtet worden. Explizit für den ^{81}Br -Kern in KBr und den ^{23}Na -Kern in NaBr ist diese

Linienverbreiterung von Bonera et al. (45) mit Pulstechniken gemessen worden. Danach beträgt für den ^{81}Br -Kern die Linienbreite des Zentralübergangs bei Raumtemperatur 0,82 G und für die Satelliten 5,8 G und 2,9 G. Es ist so gut wie keine Überlappung der einzelnen Linien mehr vorhanden. Anders liegen die Verhältnisse für den ^{23}Na -Kern in NaBr. Hier ist die Aufspaltung der drei Linien nur schwach vorhanden, Satelliten und Zentrallinie überlappen stark. Die quantitative Abschätzung der Linienverschiebung ω_Q ist nicht ganz einfach, da in Gleichung (3.2.23.) V_0 nicht bekannt ist.

Legt man aber ein sehr einfaches Modell, das die Fehlstellen in einem Ionenkristall als punktförmige Überschußladungen in Relation zum idealen Gitter betrachtet, zugrunde (Punktladungsmodell), so kann man v_Q ausrechnen:

$$v_Q = \frac{3}{2} \frac{1}{I(2I-1)} \frac{e^2 Q}{h r^3} \cdot (3 \cos^2 \delta - 1) (1 + \gamma_\infty) p \quad (3.2.24.)$$

Darin ist mit e die Elementarladung, mit r der Abstand zwischen Punktladung und Quadrupolkern und mit δ der Winkel zwischen dem Abstandsvektor $\vec{r}$ und der z -Richtung des Magnetfeldes $\vec{B}_0$ bezeichnet. Der Polarisationsfaktor $p = (2\epsilon + 3) / 5\epsilon$ (ϵ : Dielektrizitätskonstante) berücksichtigt den Einfluß des Kristallgitters außerhalb der Elektronenhülle auf den EFG. Da sich die ϵ -Werte für die Alkalichloride und -bromide bei den in dieser Arbeit gemessenen Frequenzen nicht sehr unterscheiden, wird in Abschätzungen nach Gleichung (3.2.24.) immer der Wert $p = 0,5$ benutzt. Die Größe $(1 + \gamma_\infty)$ bezeichnet Weiss (88) als "Verstärkungsfaktor", darin ist γ_∞ der "Sternheimerfaktor", der der Deformation

der den Atomkern umgebenden Elektronenhülle durch eine äußere Punktladung Rechnung trägt. Maximal wird ν_Q für solche Punktfehler, für die $\vec{r} \parallel \vec{B}_0$ und die dem Meßkern unmittelbar benachbart sind ($r = a_0/2$). Für $I = 3/2$ und $\delta = 0$ ergibt sich dann:

$$\nu_Q^{\max} = \frac{e^2 Q}{h} \cdot \frac{1}{r^3} (1 + \gamma_\infty) p \quad (3.2.25.)$$

In Tabelle 3.2. sind die nach dieser Gleichung berechneten Werte für $\nu_Q^{\max}$ unter Verwendung der Daten aus Tabelle 3.1. und 5.1. für einige Kerne und Alkalihalogenide aufgelistet:

für	$\nu_Q^{\max}$ (MHz)
^{81}Br in LiBr	19,7
^{81}Br in KBr	11,4
^{35}Cl in LiCl	3,6
^{35}Cl in KCl	2,0
^{23}Na in NaBr	0,1

Tab. 3.2.: Maximale Resonanzlinienaufspaltung
durch Quadrupolwechselwirkung

Die Quadrupolstörung zweiter Ordnung sei hier nur kurz der Vollständigkeit halber erwähnt. Rechnungen hierzu sind bei Kanert und Mehring (43) nachzulesen. Wichtigste Konsequenz dieser Rechnungen ist, daß sich im Falle der Störung zweiter Ordnung auch die Resonanzlinie des Zentralübergangs verschiebt. Diese Verschiebung sollte umgekehrt proportional zur Stärke des äußeren Magnetfeldes sein. Die Abbildung 3.2. faßt graphisch die wichtigsten Ergebnisse dieses Abschnittes zusammen.

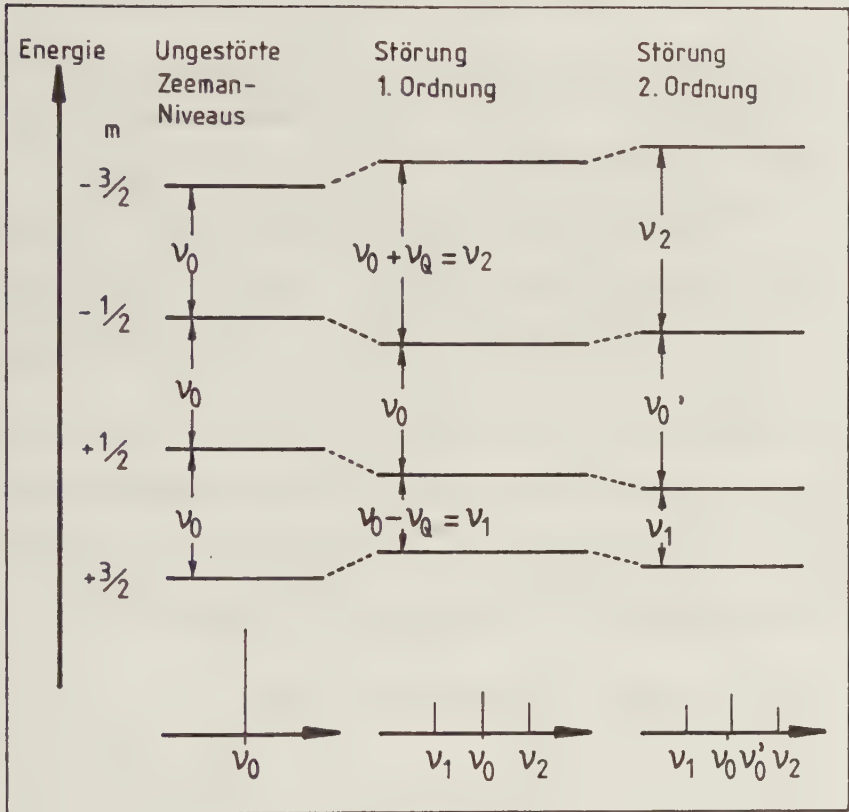


Abb. 3.2.: Zeeman-Energieniveaus und Spektrum für einen Kernspin $I=3/2$ bei Vorliegen von Quadrupoleffekten

3.2.2. Dynamische Quadrupoleffekte

Unter diesem Stichwort soll im folgenden der Einfluß zeitlich veränderlicher Quadrupolwechselwirkungen auf die Relaxation der Kernmagnetisierung erläutert werden.

In Kristallen mit kubischer Symmetrie können sowohl die Gitterschwingungen als auch die Bewegung von Gitterfehlern Ursache

eines zeitlich schwankenden EFG sein. Den Einfluß von Gitterschwingungen hat bereits 1950 Pound (46) experimentell nachgewiesen. 1955 haben Cohen und Reif (2) sowie Bloembergen (47) die Möglichkeit diskutiert, daß auch wandernde Gitterfehler durch ihre Ladung oder auch Größe den EFG beeinflussen und zu einer Quadrupolrelaxation beitragen können. Experimentell hat zuerst Reif dies in der bereits zitierten Arbeit von 1955 (3) am Beispiel des mit CdBr_2 dotierten AgBr verifiziert.

An dieser Stelle sei darauf hingewiesen, daß für das Relaxationsverhalten der Kernmagnetisierung im Fall statischer Quadrupolwechselwirkung ν_Q nur die Bedeutung einer kleinen Korrektur zu ν_0 hat; im Fall dynamischer Quadrupolwechselwirkung wird das Relaxationsverhalten vollständig durch ν_Q bestimmt.

3.2.2.1. Spin-Gitter-Relaxation für $I = 3/2$

Die zeitlich veränderlichen Schwankungen des EFG in Wechselwirkung mit dem Quadrupolmoment eines Atomkernes bewirken Übergänge zwischen den einzelnen Energieniveaus, die mit einer bestimmten Wahrscheinlichkeit W stattfinden. Mit Hilfe der zeitabhängigen Störungsrechnung ergeben sich also Übergangswahrscheinlichkeiten W_{ab} zwischen den Energiezuständen a und b unter dem Einfluß einer Störung $\hat{H}_Q(t)$:

$$W_{ab} = \frac{\langle b | \hat{R}_{(i)} | a \rangle^2}{\hbar^2} J_i(\omega_{ab}) \quad (3.2.26.)$$

mit

$$J_i(\omega_{ab}) = \int k_i(\tau) \cdot \exp(-i\omega_{ab}\tau) d\tau \quad (3.2.27.)$$

und

$$k_i(\tau) = \overline{V_i^*(t) V_i(t+\tau)} \quad (3.2.28.)$$

$J_i(\omega)$ wird "Spektraldichte" genannt; sie ist die Fourier-Transformierte der Autokorrelationsfunktion $k_i(\tau)$. Diese formalistische Ausdrucksweise besagt, daß die Schwankung des EFG durch die mittlere Verweilzeit τ eines Gitterfehlers an einem gewissen Gitterort bestimmt wird, die ihrerseits mit den energetischen Verhältnissen an diesem Gitterort, - charakterisiert durch das Potential V -, "korreliert" ist. Die Fourier-Transformation setzt die Zeitdomäne τ in eine Frequenzdomäne ω um. Damit beschreibt die Spektraldichte die Intensitätsverteilung von ω und enthält alle zeitlichen und räumlichen Details des ablaufenden Platzwechselprozesses.

$\hat{R}_{(i)}$ ist in Analogie zu den Gleichungen (3.2.9.) und (3.2.10.) eine zeitunabhängige Operatorfunktion, die den Hamiltonoperator $\hat{H}_Q(t)$ definiert:

$$\begin{aligned} \hat{H}_Q(t) &= \sum_{i=-2}^{+2} \hat{R}_{(i)} V_{(-i)} \\ &= \frac{eQ}{4I(2I-1)} \left[\hat{R}_0 V_0(t) + \hat{R}_{\pm 1} V_{\pm 1}(t) + \hat{R}_{\pm 2} V_{\pm 2}(t) \right] \end{aligned} \quad (3.2.29.)$$

Rechnet man die Matrixelemente $\langle b | \hat{R}_{(i)} | a \rangle$ aus, so erhält man die Übergangswahrscheinlichkeiten:

$$\begin{aligned} W_1 &\equiv W_{-1/2 \ -3/2} = W_{-3/2 \ -1/2} = W_{+3/2 \ +1/2} = W_{+1/2 \ +3/2} \\ W_2 &\equiv W_{+1/2 \ -3/2} = W_{-3/2 \ +1/2} = W_{+3/2 \ -1/2} = W_{-1/2 \ +3/2} \\ W_0 &\equiv W_{+1/2 \ -1/2} = W_{-1/2 \ +1/2} = 0 \end{aligned} \quad (3.2.30 \ a-c)$$

mit

$$W_1 = \frac{e^2 Q^2}{12 \hbar^2} \cdot J_{\pm 1}(\omega) \quad (3.2.31 \text{ a})$$

$$W_2 = \frac{e^2 Q^2}{12 \hbar^2} \cdot J_{\pm 2}(\omega') \quad (3.2.31 \text{ b})$$

Der Übergang von $m = \frac{1}{2} \leftrightarrow -\frac{1}{2}$ besitzt also die Wahrscheinlichkeit Null, zu den Übergängen mit $\Delta m = \pm 1$ und $\Delta m = \pm 2$ gehören die Wahrscheinlichkeiten W_1 und W_2 . Sie sind direkt proportional zu den Spektraldichten $J_{\pm 1}(\omega)$ und $J_{\pm 2}(\omega')$.

Da aber $\hat{H}_Z \gg \hat{H}_Q(t)$, ist in guter Näherung:

$$J_{\pm 1}(\omega) \approx J_1(\omega_0) \quad (3.2.32 \text{ a})$$

$$J_{\pm 2}(\omega') \approx J_2(2\omega_0) \quad (3.2.32 \text{ b})$$

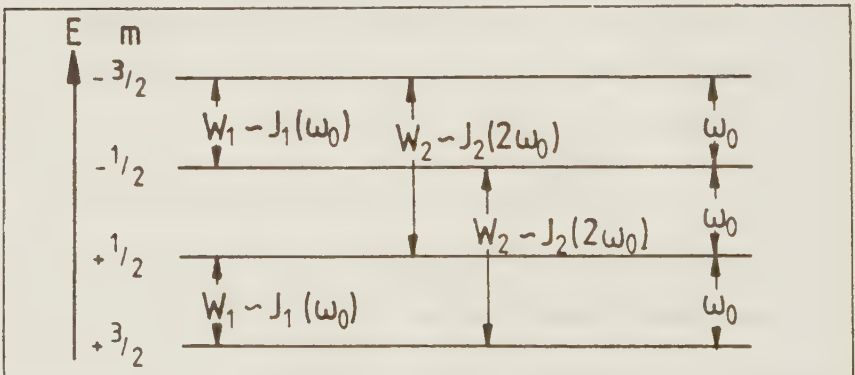


Abb. 3.3.: Übergangswahrscheinlichkeiten W für das Kernspinsystem $I = 3/2$

Man kann aus der Abb. 3.3. sofort ersehen, daß W_1 und W_2 nicht alle Kernenergieniveaus miteinander verbinden. Für den Fall, daß $W_1 \neq W_2$ ist, kann man für die Wiedereinstellung der Gleichgewichtsmagnetisierung im allgemeinen kein Zeitgesetz erster Ordnung erwarten.

Der Zusammenhang zwischen den Übergangswahrscheinlichkeiten W_1 und W_2 und der Wiedereinstellung der Gleichgewichtsmagnetisierung $M_z(t) \rightarrow M_z^0$ nach einer von außen eingestrahlten Hochfrequenzstörung wurde auf klassische Weise 1959 von Kondo und Yamashita (48) und quantenmechanisch 1970 von Hubbard (49) hergestellt:

Regt man mit Hilfe eines äußeren, hochfrequenten elektromagnetischen Feldes alle Übergänge eines Kernspinsystems $I = 3/2$ vollständig durch einen kurzzeitigen Impuls an, der die Magnetisierung M_z^0 um den Winkel ζ aus der Gleichgewichtslage dreht, dann gilt für den Wiederaufbau der Gleichgewichtsmagnetisierung nach dem Impuls:

$$\frac{M_z(t) - M_z^0}{M_z^0} = (\cos \zeta - 1) (c_1 \exp(-2W_1 t) + c_2 \exp(-2W_2 t)) \quad (3.2.33.)$$

mit

$$c_1 = \frac{1}{5} \text{ und } c_2 = \frac{4}{5} \quad (3.2.34.)$$

Die Übergangswahrscheinlichkeiten W_1 und W_2 sind also Zeitkonstanten, die die Dimension s^{-1} tragen.

Es gilt:

$$(1/T_1)_1 = 2W_1 \quad (3.2.35 \text{ a})$$

$$(1/T_1)_2 = 2W_2 \quad (3.2.35 \text{ b})$$

Da in W_1 und W_2 Beiträge aus Gitterschwingungen (Index g) und Diffusionsprozessen der Gitterfehler eingehen, und der Gitterschwingungsanteil an W_1 und W_2 gleich groß ist, erhält man aus (3.2.33.) für einen 180° -Impuls ($\zeta = 180^\circ$):

$$\frac{M_z(t) - M_z^0}{M_z^0} = 2 \exp(-2w_g t) \{c_1 \exp(-2w_1 t) + c_2 \exp(-2w_2 t)\} \quad (3.2.36.)$$

und

$$W_1 = w_g + w_1 \text{ und } W_2 = w_g + w_2 \quad (3.2.37.)$$

Der Gitterschwingungsanteil zur Spin-Gitter-Relaxation $(1/T_1)_g$ ist nach Kranendonk (50) unabhängig von der Meßfrequenz und proportional zum Quadrat der absoluten Temperatur, solange die Temperatur größer ist als die Hälfte der Debye-Temperatur Θ :

$$(1/T_1)_g = 2w_g = \alpha + \beta T^2 \text{ für } T > 1/2 \Theta \quad (3.2.38.)$$

α und β sind kristallspezifische Konstanten. Der Gitterschwingungsanteil $(1/T_1)_g$ läßt sich also durch Spin-Gitter-Relaxationsmessungen an sehr reinen Kristallen bestimmen, an denen kein Relaxationsanteil infolge einer Fehlerdiffusion zu erkennen ist.

Falls die Quadrupolwechselwirkung sehr stark ist und infolgedessen die Absorptionslinien der Satelliten so stark verbreitert sind, daß nur noch der Zentralübergang beobachtet wird, kann das Spinsystem mit einem Hochfrequenzimpuls üblicher Dauer nicht mehr vollständig angeregt werden. In diesem Fall ergibt sich für die Vorfaktoren c_1 und c_2 in Gleichung (3.2.33.) ein anderes Verhältnis:

$$c_1 = c_2 = 1/2 \quad (3.2.39.)$$

Ferner kommt es vor, daß trotz Vorliegen einer Quadrupolwechselwirkung der Magnetisierungsverlauf einem einfach exponentiellen Zeitgesetz folgt:

$$\frac{M_z(t) - M_z^0}{M} = -2 c \exp\left[-\frac{1}{T_1} t\right] \quad (3.2.40.)$$

$1/T_1$ ist nach Andrew (51) mit W_1 und W_2 in der folgenden Weise verknüpft:

$$\frac{1}{T_1} = \frac{2I+3}{5I(2I-1)} (W_1 + 4W_2) \quad (3.2.41.)$$

Erklärbar wird dieses Verhalten durch die Existenz dipolarer Wechselwirkungen zusätzlich zu den quadrupolaren. Dadurch können die Kernspins untereinander Energie austauschen (Spin-Spin-Relaxation), und zwar so schnell, daß während des Magnetisierungsverlaufs $M_z(t)$ jederzeit die Besetzungszahlen der Kernenergieniveaus durch eine Boltzmann-Verteilung nach (3.1.10.) und damit mit einer einzigen Temperatur, der "Spin-Temperatur", beschrieben werden können.

3.2.2.2. Linienbreite und Bewegungsverschmälerung

Der Begriff der "statischen Linienbreite" ist bereits im Abschnitt 3.1. erwähnt worden. Diese kann durch Abtasten des Absorptionssignals mit einer cw-Methode bei geeigneten Temperaturen gemessen werden und nach einer Theorie von van Vleck (52) berechnet werden. Genaueres hierzu ist bei Becker (19) nachzulesen.

Erhöht man die Temperatur, so nimmt die Linienbreite ab, da die Gitterbausteine in zunehmendem Maße Platzwechselvorgänge ausführen. Dies beinhaltet, daß die Zahl der lokalen Magnetfelder, die ein Kernspin während seiner Lebensdauer erfährt, größer wird. Da diese lokalen Magnetfelder einer symmetrischen Verteilung um B_0 unterliegen, verringert sich die mittlere Abweichung $(B_0 - B_{eff})^2$, die Resonanzlinie wird schmaler, die Spin-Spin-Relaxationszeit T_2 größer. Diesen Vorgang, der "Bewegungsverschmälerung" genannt wird, haben Bloembergen, Purcell und Pound (53) 1948 theoretisch diskutiert. Sie haben quantitativ den Zusammenhang zwischen der Korrelationszeit τ und der Linienbreite ΔB hergestellt:

$$(\Delta B)^2 = (ab)^2 \frac{2}{\pi} M_2^0 \arctan \left(\frac{\gamma \Delta B}{ab} \tau \right) \quad (3.2.42.)$$

mit

$$\frac{\Delta B}{2} = \frac{1}{T_2} \quad (3.2.43.)$$

Diese Beziehung gilt nur für ein Einspin-System. τ ist darin die Zeit, die im Mittel zwischen zwei Änderungen des am Kernort herrschenden lokalen Magnetfeldes verstreicht. Das Produkt $a \cdot b$ berücksichtigt die Linienform des Signals. Für gaußförmige Linien ist $a \cdot b = 2$, für lorentzförmige gilt $a \cdot b = 1,15$. M_2^0 wird als "zweites Moment" der Absorptionslinie bezeichnet und definiert als

$$M_2^0 = \overline{(B-B_0)^2} = \int (B-B_0)^2 g(B) dB \quad (3.2.44.)$$

worin $g(B)$ die Linienformfunktion des Signals ist.

Für ein Zweispinsystem (I,S) wird (3.2.44.) nach Funke (54) modifiziert:

$$\begin{aligned} (\Delta B_I)^2 = (ab)^2 \left\{ \overline{\frac{2}{\pi} (B-B_0)_{II}^2} \arctan \left(\frac{2\gamma_I \Delta B_I}{ab} \tau_{II} \right) \right. \\ \left. + \overline{(B-B_0)_{IS}^2} \arctan \left(\frac{2\gamma_I \Delta B_I}{ab} \tau_{IS} \right) \right\} \end{aligned} \quad (3.2.45.)$$

Darin steht τ_{II} für die Korrelationszeit der Kerne I untereinander, τ_{IS} für die zwischen den verschiedenartigen Spins I und S. Führen die Teilchen Zufallsbewegungen aus, dann gilt:

$$\frac{1}{\tau_{II}} = 2\nu_I \quad (3.2.46 a)$$

$$\frac{1}{\tau_{IS}} = \nu_I + \nu_S \quad (3.2.46 b)$$

Aus dem Verlauf der Linienverschmälerung kann also auf die Sprungfrequenz der Gitterbausteine geschlossen werden.

In manchen Fällen beobachtet man aber auch ab einer bestimmten Temperatur einen Anstieg der Linienbreite bis zu einer gewissen Maximumtemperatur, die Linienbreite durchläuft in Abhängigkeit von der Temperatur ein "Relaxationsmaximum" in Analogie zu den T_1 -Messungen.

Dies tritt dann auf, wenn durch die Bewegung von Gitterfehlern quadrupolempfindliche Meßkerne mit Schwankungen des EFG wechselwirken und die Sprungfrequenz des Gitterfehlers in der Größenordnung der Larmorfrequenz liegt. Diese Wechselwirkung führt dazu, daß die Kernspins wieder schneller Energie abgeben können, ihre Lebensdauer verkürzt sich, die Linienbreite nimmt zu.

Quantenmechanisch hat diese Erscheinung Hubbard (49) diskutiert. Für die x-Komponente der Magnetisierung gilt:

$$\frac{M_x}{M_z} = \frac{3}{5} \exp\{-(w_0 + w_1)t\} + \frac{2}{5} \exp\{-(w_1 + w_2)t\} \quad (3.2.47.)$$

Der Gitterschwingungsanteil ist hier vernachlässigt worden, w_0 ist proportional zur Spektraldichte des Platzwechselprozesses bei $\omega=0$. Der erste Exponentialterm entspricht der Satellitenlinie, der zweite der Zentrallinie. Da in dieser Arbeit nur Breitlinienmessungen am ^{81}Br -Kern diskutiert werden, an dem nur der Zentralübergang beobachtet wird, entfällt für die Auswertung der erste Term. Es verbleibt:

$$\left\{ \frac{M_x}{M_z} \right\} = \frac{2}{5} \exp\{-(w_1 + w_2)t\} \quad (3.2.48.)$$

Nach Becker (17) erhält man dann für die Linienbreite:

$$\Delta B = \frac{2}{\sqrt{3}} \frac{1}{\gamma} (w_1 + w_2) \quad (3.2.49.)$$

Mit diesen Beziehungen ist es also möglich, T_1 -Messungen direkt mit Messungen der Linienbreite zu vergleichen. In diesem speziellen Fall erhält man aus Messungen der Linienbreite also auch Aussagen über die Bewegung der Gitterfehler.

3.3. Spektraldichten für unkorrelierte Bewegungsvorgänge von Gitterfehlern

Bisher wurde der Zusammenhang zwischen den Meßgrößen $M_z(t)$, $M_x(t)$ und den Übergangswahrscheinlichkeiten W_i hergestellt. Um letztere zu berechnen, müssen die Spektraldichten $J_i(\omega_{ab})$, die den Charakter des Platzwechselprozesses beinhalten, definiert werden. Dabei ist zu bedenken, daß Sprünge von Gitterfehlern zum einen rein zufällig, also völlig unabhängig voneinander, stattfinden können. Ein Beispiel hierfür ist die Wanderung eines Fremdions über Zwischengitterplätze. Zum anderen gibt es aber Bewegungsvorgänge, die keine reine Zufallsbewegung darstellen. Ein solcher "korrelierter" Vorgang ist die Wanderung eines Ions über Gitterleerstellen, da dieses Ion seinen Platz mehrfach mit der gleichen Leerstelle wechseln kann und die Wahrscheinlichkeit für einen Rücksprung des Ions in die gleiche Leerstelle größer ist als die für einen zufälligen Rücksprung. Solche korrelierten Bewegungsprozesse werden in Abschnitt 3.4. besprochen. In diesem Abschnitt bleiben Korrelationen unberücksichtigt. Zuerst wird ein Modell für eine Spektraldichte vorgestellt, die sich durch große Einfachheit auszeichnet, da sie keine mikroskopischen Einzelheiten des Platzwechselvorgangs berücksichtigt. Dann wird eine Spektraldichte diskutiert, die einen Platzwechsel über nächste Nachbar-

plätze zugrundelegt und dabei die Sprungweite einbezieht.

Zunächst aber sei noch eine Bemerkung zur Definition der Spektraldichte vorausgeschickt.

Ausgehend von (3.2.27.) und (3.2.28.)

$$J_i(\omega_{ab}) = \overline{\int_{-\infty}^{\infty} V_i^*(t) V_i(t+\tau) \exp(-i\omega_{ab}\tau) d\tau}$$

gilt, wenn t unabhängig von τ ist (also die Schwankungsamplituden des EFG voneinander unabhängig sind):

$$J_i(\omega_{ab}) = \overline{V_i^*(t) V_i(t)} \cdot \int_{-\infty}^{\infty} G(\tau) \exp(-i\omega_{ab}\tau) d\tau \quad (3.3.1.)$$

Wegen $V_{\pm 1} = V_{xy} \pm i V_{yz}$ und $V_{\pm 2} = \frac{1}{2} (V_{xx} - V_{yy}) \pm i V_{xy}$ ist

$$\overline{V_i^*(t) V_i(t)} = \overline{V_{-1}(t) V_i(t)} = \overline{V_i(t) V_{-i}(t)} = \overline{V_{-i}^*(t) V_{-i}(t)} \quad (3.3.2.)$$

und damit

$$J_i = J_{-i} \quad (3.3.3.)$$

Also stellt sich die Spektraldichte in der folgenden Weise dar:

$$J_i(\omega_{ab}) = \overline{V_i(t) V_{-i}(t)} \cdot \int_{-\infty}^{\infty} G(\tau) \exp(-i\omega_{ab}\tau) d\tau \quad (3.3.4 \text{ a})$$

$$J_i(\omega_{ab}) = C \cdot j(\omega_{ab}) \quad (3.3.4 \text{ b})$$

C beschreibt die Intensität der Quadrupolwechselwirkung in Form eines quadratischen Mittelwertes und kann im Rahmen des Punktladungsmodells berechnet werden.

Nach Cohen und Reif (4) lautet das Ergebnis:

$$C = \frac{V_1 V_{-1}}{V_2 V_{-2}} = \frac{8}{5} \pi \frac{e^2 (1 + \gamma_\infty)^2 p^2 x_f z'}{r^3 a_0^3} \quad (3.3.5.)$$

Es gelten die in Abschnitt 3.2.1. (Gleichung 3.2.24.) festgelegten Bezeichnungen. z' ist die Zahl der Kernspins pro Elementarzelle, x_f ist der Molenbruch der Gitterfehlerkonzentration und a_0 die Gitterkonstante der Elementarzelle.

Damit liegt die Charakteristik des Platzwechselprozesses allein in der Funktion $G(\tau)$. Aus diesem Grund wird $j(\omega_{ab})$ in der Literatur auch oft als "Spektraldichtefunktion" bezeichnet.

3.3.1. Spektraldichte nach BPP

Das einfachste Modell für eine Spektraldichte stammt aus einer für die Kernresonanz grundlegenden Veröffentlichung von Bloembergen, Purcell und Pound (53) und ist daher auch nach den Anfangsbuchstaben der Autoren benannt. Dieses Modell, ursprünglich für die Dipolwechselwirkung entwickelt, macht für die Korrelationsfunktion einen einfachen exponentiellen Ansatz der Form:

$$k_i(t) = k_i(0) \exp(-t/\tau_f) \quad (3.3.6.)$$

τ_f bezeichnet hierin die Korrelationszeit der Gitterfehler. Damit erhält die Spektraldichtefunktion $G(\tau_f)$ die Form:

$$G(\tau_f) = \exp(-t/\tau_f) \quad (3.3.7.)$$

Diese Funktion wird oft auch als "Debye-Funktion" bezeichnet und infolgedessen $J(\omega_{ab})$ auch "Spektraldichte nach Debye" genannt. Folglich ergibt sich für $j(\omega_{ab})$:

$$j_1(\omega_{ab}) \approx j_1(\omega_L) = \frac{2\tau_f}{1+\tau_f^2\omega_L^2} \quad (3.3.8 \text{ a})$$

$$j_2(\omega_{ab}) \approx j_2(2\omega_L) = \frac{2\tau_f}{1+4\tau_f^2\omega_L^2} \quad (3.3.8 \text{ b})$$

Die Übergangswahrscheinlichkeiten w_1 und w_2 lauten dann:

$$w_1 = \frac{1}{12} \left(\frac{eQ}{\hbar} \right)^2 \cdot C \cdot \frac{2\tau_f}{1+(\omega_o\tau_f)^2} \quad (3.3.9 \text{ a})$$

$$w_2 = \frac{1}{12} \left(\frac{eQ}{\hbar} \right)^2 \cdot C \cdot \frac{2\tau_f}{1+4(\omega_o\tau_f)^2} \quad (3.3.9 \text{ b})$$

Mit der Abkürzung nach Oei (55)

$$B = \frac{1}{12} \left(\frac{eQ}{\hbar} \right)^2 \cdot 2 \cdot C \quad (3.3.10.)$$

folgt:

$$w_1 = \frac{B}{\omega_o} \cdot \frac{\omega_o\tau_f}{1+(\omega_o\tau_f)^2} \quad (3.3.11 \text{ a})$$

$$w_2 = \frac{B}{\omega_o} \cdot \frac{\omega_o\tau_f}{1+4(\omega_o\tau_f)^2} \quad (3.3.11 \text{ b})$$

w_1 wird maximal für $\omega_o\tau_f = 1$, w_2 für $\omega_o\tau_f = 0,5$. Damit gilt:

$$w_1^* = \frac{1}{2} \frac{B}{\omega_o} \quad (3.3.12 \text{ a})$$

$$w_2^* = \frac{1}{4} \frac{B}{\omega_o} \quad (3.3.12 \text{ b})$$

Insbesondere ist aus (3.3.11 a und b) zu ersehen, daß für $\omega_0 \tau_f \gg 1$ $w_1 = 4w_2$ und für $\omega_0 \tau_f \ll 1$ $w_1 = w_2$ wird. Der letztere Fall erklärt den experimentellen Befund, daß auf der Hochtemperaturseite eines Relaxationsmaximums in der Regel nur einfach exponentielle Magnetisierungsverläufe beobachtet werden. Denn dort ist $\nu_f \gg \omega_L$, also $\omega_L \tau_f \ll 1$ und damit $w_1 = w_2 = w$.

3.3.2. Spektraldichte nach Torrey

1953 veröffentlichte Torrey (56,57) eine Theorie zur Berechnung einer Spektraldichte, die sowohl die Kristallstruktur als auch die Sprungweite berücksichtigt. Vorausgesetzt wird lediglich, daß jeder Sprung der Weite 1 in alle Raumrichtungen mit gleicher Wahrscheinlichkeit erfolgt, also unkorreliert ist. Dieses Modell, das 1963 von Torrey und Resing (58) verfeinert wurde, beinhaltet einen hohen mathematischen Aufwand. Daher beschränkt sich dieser Abschnitt nur auf die wesentlichen Formulierungen, die für die spätere Anwendung notwendig sind. Einzelheiten sind der Originalliteratur sowie der Zusammenfassung von Becker (19) und Oei (55) zu entnehmen.

Die Spektraldichte nach Torrey ist auf folgende Weise definiert:

$$J(\omega) = C \tau G(k, \omega \tau_f) \quad (3.3.13.)$$

mit

$$G(k, \omega \tau_f) = \int_0^\infty J_{3/2}^2(kx) \frac{1 - \frac{\sin x}{x}}{\left(1 - \frac{\sin x}{x}\right)^2 + \omega^2 \tau_f^2} \frac{dx}{x} \quad (3.3.14.)$$

$$C = \frac{4}{5} \sum_{IS} r_{IS}^{-6} \quad (3.3.15.)$$

$$k^3 = \frac{4}{3} \pi n a_o^{-3} l^{-3} \left(\frac{1}{\sum_{IS} r_{IS}^{-6}} \right) \quad (3.3.16.)$$

$$J_{3/2}(kx) = \sqrt{\frac{2}{\pi kx}} \left[\frac{\sin kx}{kx} - \cos kx \right] \quad (3.3.17.)$$

n ist die Zahl der Kernspins pro Elementarzelle, l die Sprungweite, $J_{3/2}(kx)$ eine Besselfunktion der Ordnung 3/2.

$\sum_{IS}^{-6}$ bezeichnet man als "Gittersumme", gemeint ist die Summation Z_{IS} über die von den Teilchen besetzten Gitterplätze bezogen auf die Gitterkonstante a_o und die Isotopenhäufigkeit f des Spins I gemäß:

$$\sum_{IS} r_{IS}^{-6} = \frac{Z_{IS} f_I}{a_o^6} \quad (3.3.18.)$$

Z_{IS} ist damit eine gitterspezifische Größe, Werte hierfür sind der Literatur zu entnehmen (36). Für ein Gitter vom NaCl-Typ ist $Z_{IS} = 422,06$.

Die Berücksichtigung der Gitterstruktur und der Sprungweite erfolgt also durch die Größe k.

Um das Integral $G(k, \omega\tau_f)$ einfacher berechnen zu können, wird es in eine Reihe entwickelt ($y \equiv \omega\tau_f$):

$$G(k, y) = I(k, y) + \sum g_i(k) h_i(y) \quad (3.3.19.)$$

mit

$$I(k, y) = \frac{1-3y^2}{(1+y^2)^3} \int_0^{\infty} J_{3/2}^2(kx) \frac{1-\Lambda-y^2(3-y^2)}{(1-3y^2)((1-\Lambda)^2+y^2)} \Lambda^3 \frac{dx}{x}$$

$$\Lambda = \frac{\sin x}{x} \quad (3.3.20.)$$

$$h_0(y) = \frac{1}{1+y^2} \quad g_0(k) = \frac{1}{3} \quad (3.3.21.)$$

$$h_1(y) = \frac{1-y^2}{(1+y^2)^2} \quad g_1(k) = 0 \text{ für } k < \frac{1}{2}$$

$$g_1(k) = \frac{1}{3} - \frac{1}{4k} + \frac{1}{48k^3} \text{ für } k > \frac{1}{2}$$

$$h_2(y) = \frac{(1-3y^2)}{(1+y^2)^3} \quad g_2(k) = \frac{k^2}{15}$$

Diese Reihe konvergiert sehr schnell, das Integral kann leicht berechnet werden. Für die in dieser Arbeit untersuchten Fälle einer Anion-Kation-Wechselwirkung im kfz-Gitter und einer Sprungweite von $l=a_0/\sqrt{2}$ wird $k=0,4824$. In diesem Fall ist die Spektraldichte nach Torrey fast identisch mit der nach BPP. Dies hat Oei [55] anhand von Rechnungen der Spektraldichten mit unterschiedlichen Parametern gezeigt.

3.4. Korrelierte Bewegungsvorgänge von Gitterfehlern

Von Tracermessungen ist seit langem bekannt, daß der "Tracer-Diffusionskoeffizient" D^T eines Ions in einem Kristallgitter einen anderen Wert annehmen kann als der des gleichen Ions und Gitters, der mit einer anderen Meßmethode, z.B. der Ionenleitfähigkeit, bestimmt worden ist. Ursache dieses Befundes ist eine Richtungskorrelation zwischen aufeinanderfolgenden Teilchensprüngen bei Tracerdiffusionsexperimenten. Man bestimmt somit eine "effektive" Sprungfrequenz ν_{eff} , die mit der

"wahren" Sprungfrequenz ν über den "Tracerkorrelationsfaktor" $f^T < 1$ verknüpft ist (1 : Sprungweite) (94):

$$D^T = \frac{1}{6} l^2 \nu_{eff} = \frac{1}{6} l^2 \nu f^T \quad (3.4.1.)$$

Kennt man die Größe f^T etwa durch Vergleich der Ergebnisse verschiedener Meßmethoden, so hat man eine wichtige Information über den Platzwechselprozeß.

Eisenstadt und Redfield (59) haben 1963 darauf hingewiesen, daß bei Bestimmungen des Diffusionskoeffizienten aus Kernresonanzmessungen neben der räumlichen noch eine zeitliche Korrelation vorliegen kann. Die bereits angesprochene Wanderung eines Gitterbausteins oder substitutionell eingebauten Fremdions über Leerstellen ist hierfür ein Beispiel.

Dies kann man sich klarmachen, wenn man einen einzigen sich in Ruhe befindlichen Gitterbaustein betrachtet, auf den eine Leerstelle zuspringt (siehe dazu auch Abb. 3.4.). τ_v sei die Zeit, während der die Leerstelle in unmittelbarer Nachbarschaft des Gitterbausteins ruhig sitzen bleibt. In der Zeit τ_e führt der Gitterbaustein mit der Leerstelle Z Sprünge aus. Anschließend diffundiert die Leerstelle weg. Einen solchen Vorgang bezeichnet Redfield als "Begegnung". Die Zeit, bis eine neue Begegnung mit einer anderen Leerstelle stattfindet, sei τ_b . Mit τ sei die Zeit benannt, die zwischen zwei Sprüngen eines Gitterbausteins mit verschiedenen Leerstellen vergeht. τ hängt somit von der Leerstellenkonzentration (V) ab und es gilt:

$$\tau_v = \tau \cdot (V) \quad (3.4.2.)$$

Wenn die Leerstellenkonzentration nicht zu groß wird,
 $(V) < 10^{-3}$ (Molenbruch), gilt für die zeitliche Korrelation
 die Abschätzung:

$$\tau_V \leq \tau_e \ll \tau_b \approx \tau = \frac{\tau_V}{(V)} \quad (3.4.3.)$$

Die Abb. 3.4. gibt diese Modellvorstellung wieder.

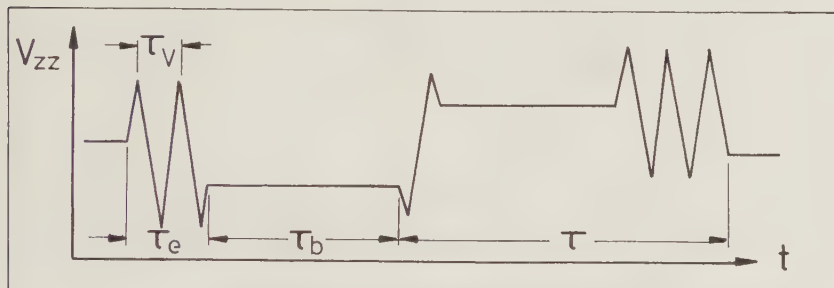


Abb. 3.4.: Schematische Darstellung der zeitlichen Korrelation
 mehrerer Begegnungen (Erklärung siehe Text).

Um einen Einfluß auf die Relaxation der Kernmagnetisierung im
 Experiment beobachten zu können, muß die Korrelationszeit eines
 Bewegungsvorganges in der Größenordnung der Larmorfrequenz lie-
 gen. Dies trifft auf $\tau_b \approx \tau$ zu. Unter der Voraussetzung, daß
 $\tau_e \ll \tau_b$ ist, "sieht" die NMR-Meßgröße nur die verschiedenen Be-
 gegnungen, nicht aber die zeitliche Feinstruktur einer einzel-
 nen Begegnung. Ferner muß nach der Zeit τ_e das betrachtete Gite-
 rion auf einem anderen Platz als vorher sitzen, damit eine
 Änderung von V_{zz} zustande kommt.

Aufgrund dieser Betrachtungen soll nun in Analogie zum Tracer-Korrelationsfaktor ein NMR-Korrelationsfaktor f^{NMR} definiert werden. Dieser muß offensichtlich von der Wahrscheinlichkeit $P(0)$ abhängen, daß das Gitterion (oder Fremdion) nach der Begegnung auf dem gleichen Platz sitzt wie vorher und von der mittleren Zahl $Z(0)$ der Teilchensprünge mit der Leerstelle während dieser Begegnung. Dann gilt:

$$f^{\text{NMR}} = \frac{1-P(0)}{Z(0)} \leq 1 \quad (3.4.4.)$$

$$\tau^{\text{NMR}} = f^{\text{NMR}} \cdot \tau \quad (3.4.5.)$$

Um f^{NMR} zu berechnen, müssen $P(0)$ und $Z(0)$ ermittelt werden. Dazu aber ist ein detailliertes Modell notwendig, das im folgenden Abschnitt besprochen werden soll.

3.4.1. Das Fünf-Frequenz-Modell

Das "Fünf-Frequenz"-Modell, das Manning 1964 (60) zur theoretischen Betrachtung von Tracerdiffusionsvorgängen aufgestellt hat, wendet Becker 1978 (19,61) auf die Diffusion von Fremdionen über Leerstellen in einem kfz-Gitter, wie sie in der Kernresonanz zu verfolgen ist, an. In diesem Modell wird der Sprungmechanismus durch fünf Frequenzen in der folgenden Weise beschrieben (Abb. 3.5.):

w_0 ist die Sprungfrequenz einer Leerstelle mit einem Wirtskation fern irgendeines Fremdions.

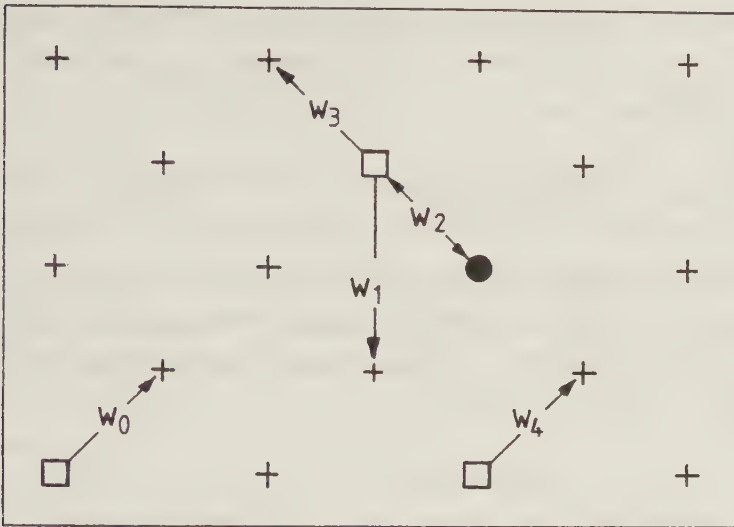


Abb. 3.5.: Fünf-Frequenz-Modell der Leerstellen-Diffusion von Fremdionen in einem kfz-Gitter.

● Fremdion, □ Leerstelle, + Wirtskationen

w_1 ist die Sprungfrequenz einer Leerstelle auf einen Gitterplatz in nächster Nachbarschaft des Fremdions, der gleichzeitig nächster Nachbar der Leerstelle ist (vier Möglichkeiten).

w_2 ist die Sprungfrequenz für den Platzwechsel Leerstelle - Fremdion.

w_3 ist die Sprungfrequenz der Leerstelle auf einen Gitterplatz in zweitnächster Nachbarschaft des Fremdions (sieben Möglichkeiten).

w_4 ist die Sprungfrequenz in entgegengesetzter Richtung von w_3 .

Für dieses Modell leitet Becker einen allgemeinen Ausdruck für die mittlere Zahl der Fremddionensprünge während einer Begegnung mit einer Leerstelle ab:

$$Z(0) = 1 + \frac{w_2}{w_3} \frac{1}{7(1-w_R)} \quad (3.4.6.)$$

w_R bezeichnet die Wahrscheinlichkeit, daß nach einer Begegnung die gleiche Leerstelle wieder in die nächste Nachbarschaft des Fremddions zurückspringt. w_R ist eine Funktion des Quotienten w_4/w_0 .

Werte für w_R und $Z(0)$ können durch eine Monte-Carlo-Simulation bestimmt werden. Dies hat Becker zunächst für den einfachen Fall des "Zwei-Frequenz"-Modells, $w_1 = w_3 = w_4 = w_0 \neq w_2$, getan. Das Ergebnis lautet:

$$w_R = 0,56 \quad (3.4.7 \text{ a})$$

$$Z(0) = 1,33 \quad (3.4.7 \text{ b})$$

$$f^{\text{NMR}} = 0,69 \quad (3.4.7 \text{ c})$$

Dieses Zwei-Frequenz-Modell ist in Ionenkristallen sicher dann eine zutreffende Näherung, wenn keinerlei spezifische Wechselwirkungen zwischen den Fremdteilchen und der Leerstelle bestehen, die Assoziationsenthalpie $H_a = 0$ ist. Für homovalente Fremddionen ist diese Annahme naheliegend. Unter der Voraussetzung, daß auch die Wirtskationen über Leerstellen wandern (Sprungfrequenz ν_0), leitet Becker ein temperaturunabhängiges Kriterium für das Vorliegen eines Leerstellenmechanismus ab.

Es muß dann gelten:

$$\frac{\nu^{NMR}}{\nu_0} \leq 2,2 \quad (3.4.8.)$$

1984 veröffentlichte Becker (62) Ergebnisse von Monte-Carlo-Rechnungen für das "Fünf-Frequenz"-Modell. Es werden Werte für $Z(0)$ und W_R in Abhängigkeit von den Quotienten w_4/w_0 , w_1/w_3 und w_2/w_3 angegeben. In Analogie zum Zwei-Frequenz-Modell wird auch hier die Größe ν^{NMR}/ν_0 für den Fall $\tau_e \ll \tau_b$ und damit $w_2 \gg w_3$ berechnet. Dazu sind zwei Fälle zu unterscheiden.

a) $w_2 \gg w_3$ und $w_4 \ll w_0$:

Hier gilt:

$$f^{NMR} = 7 \frac{w_3}{w_2} \{1-P(0)\} \quad (3.4.9.)$$

und

$$\frac{\nu^{NMR}}{\nu_0} = 7 \frac{w_4}{w_0} \{1-P(0)\} \quad (2.3.10.)$$

Dieser Quotient ist also unabhängig von der Austauschfrequenz w_2 Fremdion-Leerstelle, aber abhängig von der Temperatur.

b) $w_2 \gg w_3$ und $w_4 \gg w_0$ (Fremdion schneller als Wirtstion):

Hier gilt:

$$f^{NMR} = k \cdot \frac{w_0 \cdot w_3}{w_2 \cdot w_4} \{1-P(0)\} \quad (3.4.11.)$$

und

$$\frac{\nu^{\text{NMR}}}{\nu_0} \leq 5,4 \quad (3.4.12.)$$

Im Unterschied zum Zwei-Frequenz-Modell ($\nu^{\text{NMR}}/\nu_0 \leq 2,2$) ist hier wegen $w_3 \neq w_4$ die Existenz einer Assoziation zwischen Leerstelle und Fremdion zugelassen.

Damit bleibt als Fazit dieser Ausführungen festzuhalten, daß unter den genannten Voraussetzungen ein Wanderungsmechanismus eines Fremdions über Leerstellen unabhängig davon, ob eine Assoziation zwischen Fremdion und Leerstelle vorliegt oder nicht, dann ausgeschlossen werden muß, wenn das experimentell festgestellte Verhältnis ν^{NMR}/ν_0 größer ist als der Wert 5,4.

3.4.2. Spektraldichte nach Torrey-Wolf

Um den im vorigen Abschnitt diskutierten Korrelationseffekten auch in den Spektraldichten Rechnung zu tragen, hat Wolf (63) die Spektraldichte nach Torrey erweitert. Ausgehend von der Definition (3.3.14.)

$$G(k, \omega\tau_f) = \int_0^\infty J_{3/2}^2(kx) \frac{1 - \Lambda(x)}{(1 - \Lambda(x))^2 + \omega^2 \tau_f^2} \frac{dx}{x} \quad (3.4.13.)$$

mit

$$\Lambda = \frac{\sin x}{x}$$

ersetzt Wolf τ_f durch τ_f^{NMR} gemäß (3.4.5.) und $\Lambda(x)$ durch $A(x)$ mit

$$A(x) = \sum_{l_j > 0} P_{l_j} \frac{\sin x}{x} \quad (3.4.14.)$$

l_j sind die Verrückungen, die ein Fremdion während seiner Begegnung mit einer Leerstelle erfahren kann, $P(l_j)$ sind die Wahrscheinlichkeiten für das Auftreten einer bestimmten Verrückung l_j . Damit bekommt die Spektraldichte nach Torrey-Wolf die Form:

$$G(k, \omega \tau_f) = \int_0^{\infty} J^{3/2}(kx) \frac{(1-A(x))}{(1-A(x))^2 + \omega^2 \tau_f^2} \frac{dx}{x} \quad (3.4.15.)$$

Numerische Werte für P_{l_j} erhält man durch Monte-Carlo-Simulation. Für das Zwei-Frequenz-Modell hat Becker solche Rechnungen durchgeführt (61).

Er hat auch die Abweichungen der Spektraldichte nach Torrey-Wolf von der Spektraldichte nach Torrey untersucht und festgestellt, daß die Einflüsse der Korrelation auf die Form der Spektraldichtefunktion durch die Verteilung der P_{l_j} im Falle der Relaxation durch Quadrupolwechselwirkung überraschend gering sind. Bestimmungen von ν_{NMR} aus experimentellen Daten führen laut Becker selbst im Fall stark korrelierter Leerstellenwanderung der Fremdionen nur zu einer Differenz von etwa 10% zwischen diesen Modellen. Der entscheidende Einfluß auf die Spektraldichte wird durch den Korrelationsfaktor f_{NMR} ausgeübt. Daher wird in der vorliegenden Arbeit mit der Spektraldichte nach Torrey ausgewertet.

4. Beschreibung von Apparatur und Verfahren

4.1. Spektrometer und Probenköpfe

Die Messungen der Spin-Gitter-Relaxationszeit wurden an einem Impulsspektrometer B-KR 321s der Firma BRUKER-Physik in Verbindung mit einem Elektromagneten mit Eisenkern, maximale Feldstärke 1,4 Tesla, und einem Kryomagneten der Firma Oxford Instruments mit einer Feldstärke von 5,2 Tesla durchgeführt.

Ein Blockschaltbild von Spektrometer, Probenkopf und Rechereinheit stellt die Abb. 4.1. vor. Ein quarzstabilisierter Frequenzgenerator (Bereich 4-100 MHz) liefert die vorgewählte Hochfrequenzwechselspannung und führt sie zum Modulator, der diese in vier Kanäle (A-D) auffächert, die gegeneinander in der Phase verschoben werden können. Ein Impulsgenerator liefert für jeden einzelnen Kanal unabhängig voneinander Hochfrequenzimpulse, deren Dauer, Abstand und Wiederholfrequenz (Triggerfrequenz) vorgewählt werden können. Diese Impulse werden zum Modulator geleitet und steuern im Modulator das "Tor" für die Hochfrequenzspannung, das nur zu dem Zeitpunkt und für die Dauer geöffnet wird, wie es der Impulsgenerator vorgibt. Der Modulator dient gleichzeitig als Phasenschieber für den Empfangsverstärker. Die gepulste Hochfrequenzspannung verläßt mit einer Größe von 0,5 V den Modulator und wird im Leistungsverstärker auf maximal 1 kV verstärkt, bevor sie der Spule im Probenkopf als Sendeleistung zu Verfügung steht. Die Gleichgewichtseinstellung der durch den Sendepuls gestörten Kernspins induziert in der Probenkopfspule (Einspulenordnung!) eine Spannung in der Größen-

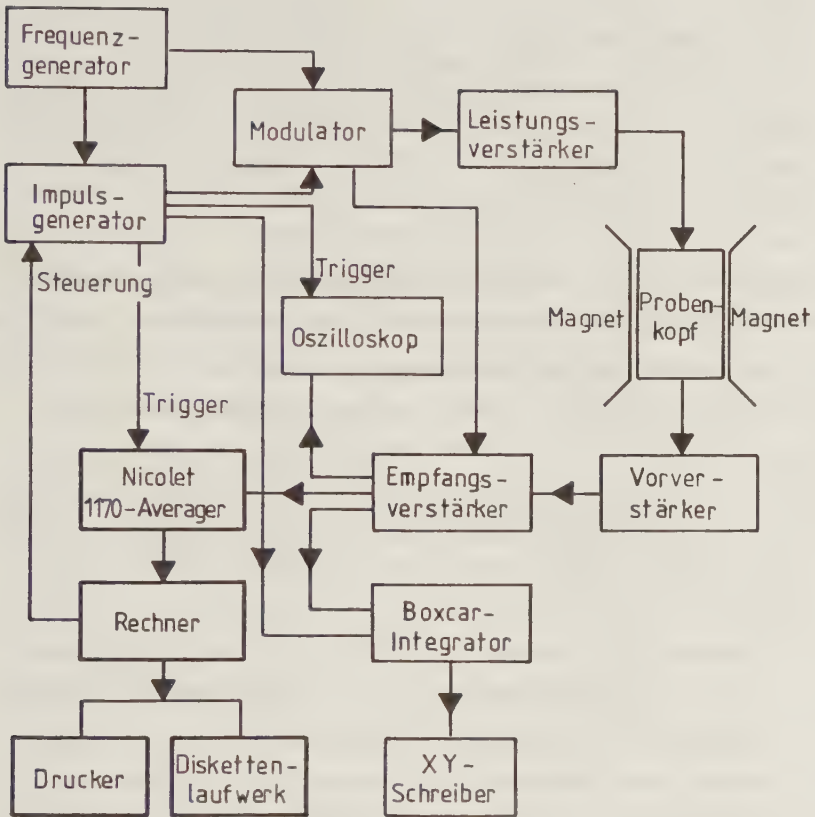


Abb. 4.1.: Blockschaltbild des Spektrometers mit
Probenkopf und Rechneinheit

ordnung von etwa $10^{-4}V$, die zunächst in einem rauscharmen Vorverstärker und dann in einem Breitband-Empfangsverstärker nach einer phasenempfindlichen Gleichrichtung im Zusammenwirken mit dem Modulator verstärkt wird. Dieses gleichgerichtete Signal (Spannung in Zeitabhängigkeit) kann direkt auf einem Kathodenstrahloszillographen betrachtet und in analoger Weise einer Recheneinheit zugeführt werden.

Im einfachsten Fall besteht diese Recheneinheit aus einem Boxcar-Integrator und einem angeschlossenen x,y-Schreiber. Der vom Impulsgenerator gesteuerte Boxcar-Integrator ist ein Einkanal-Mittelwertbildner, der einen kleinen Signalbereich des Freien Induktionsabfalls (FID) abtasten kann. Der analog gemittelte Wert wird zur Aufzeichnung auf den Schreiber gegeben. Die Steuerung des Meßverfahrens und die Auswertung der Messung muß "per Hand" erfolgen.

Eine komfortablere Alternative ist der Einsatz eines Tischrechners, der gleichzeitig das Meßprogramm steuert und die Meßdaten in geeigneter Form aufzeichnet und sie für die Auswertung bereitstellt. Diese Möglichkeit wurde durch den Einsatz eines Nicolet-1170-Averager und eines Kleinrechners vom Typ Commodore 3022 mit Diskettendoppellaufwerk und Drucker genutzt. Hierbei gelangt das vom Spektrometer kommende analoge Signal in den Nicolet-1170-Averager, in dem es zunächst digital gewandelt und anschließend entsprechend der Zahl der Mittelungen aufsummiert wird. In dieser Form wird es in den Kleinrechner gegeben, der den Mittelwert bestimmt und das Signal auf der Diskette abspeichert. Der große Vorteil dieses Averagers gegenüber dem Boxcar-

Integrator besteht darin, daß er das Signal an maximal 2048 Punkten ("Kanälen") in einem Abstand von minimal $1\text{ }\mu\text{s}$ ("Kanalbreite") erfassen und aufsummieren kann. Dadurch erhält man einen erheblich höheren Informationsgehalt aus einer einzigen Messung als beim Einsatz des Boxcar-Integrators. T_1 - und T_2 -Bestimmungen sind bei Einsatz des Averagers aus einer einzigen Messung möglich. Der angeschlossene Rechner hat neben der Datenerfassung gleichzeitig die Aufgabe, über den Impulsgenerator das Spektrometer vollautomatisch zu steuern. Detailliertere Informationen über den Averager, die Spektrometersteuerung und die Meß- und Auswertprogramme sind der Diplomarbeit von Sackmann (27) zu entnehmen.

Je nach Messung im Kryo- oder im Elektromagneten müssen verschiedene Probenköpfe benutzt werden. Die Bauweise des Probenkopfes für den Elektromagneten hat bereits Oei (55) ausführlich beschrieben. Da in der Zwischenzeit aber einige konstruktive Änderungen vorgenommen worden sind, die insbesondere die Spulenhalterung betreffen, ist ein Längsschnitt dieses Probenkopfes in der Abbildung 4.2. dargestellt. Der Probenkopf für den Kryomagneten besitzt eine ähnliche Bauweise (Abb. 4.3.), aber aufgrund der Feldrichtung des Kryomagneten ist die Sende-/Empfangsspule horizontal statt senkrecht angeordnet. Dies erfordert auch eine andere Geometrie der Meßproben. Der Heizdraht wurde in den Einfräsungen des Lavakörpers bifilar verlegt und mit Keramikfaserpapier umwickelt. Die elektronischen Bauteile befinden sich, in der Abbildung nicht sichtbar, im Fuße des Probenkopfes; es handelt sich um die gleichen Schaltungen, wie sie

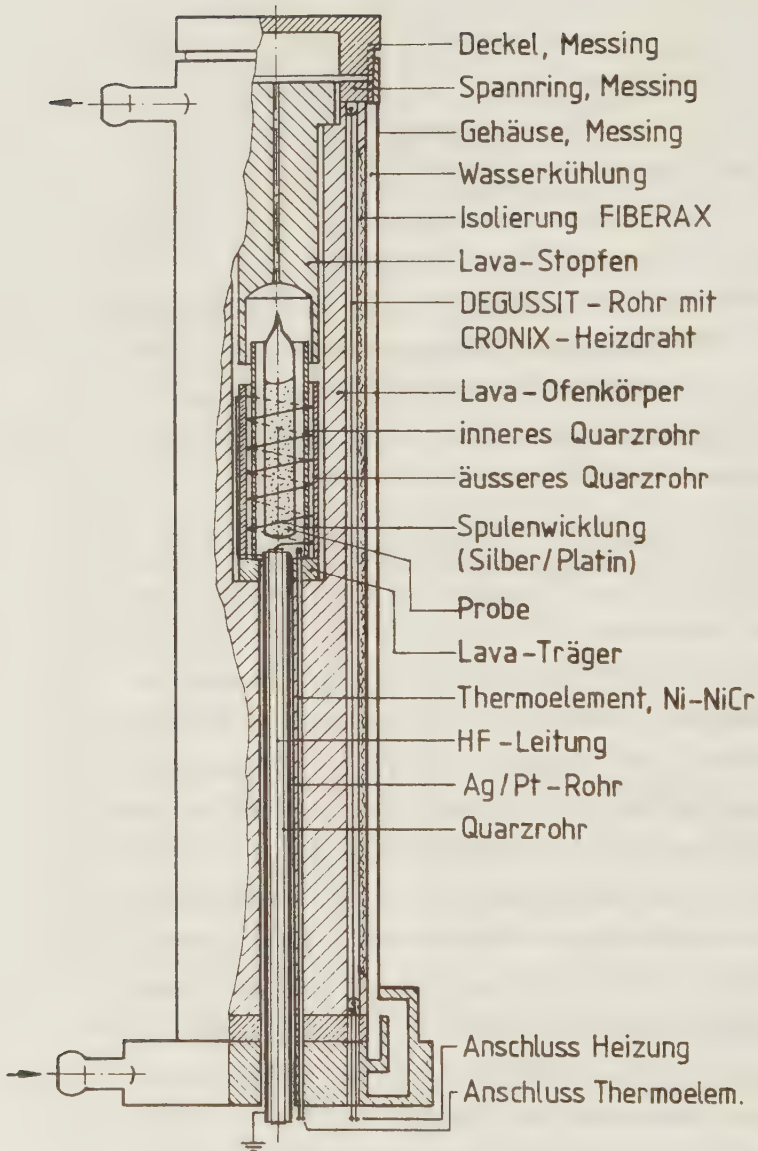


Abb. 4.2.: Hochtemperaturprobenkopf für Elektromagnet
mit Eisenkern (Längsschnitt)

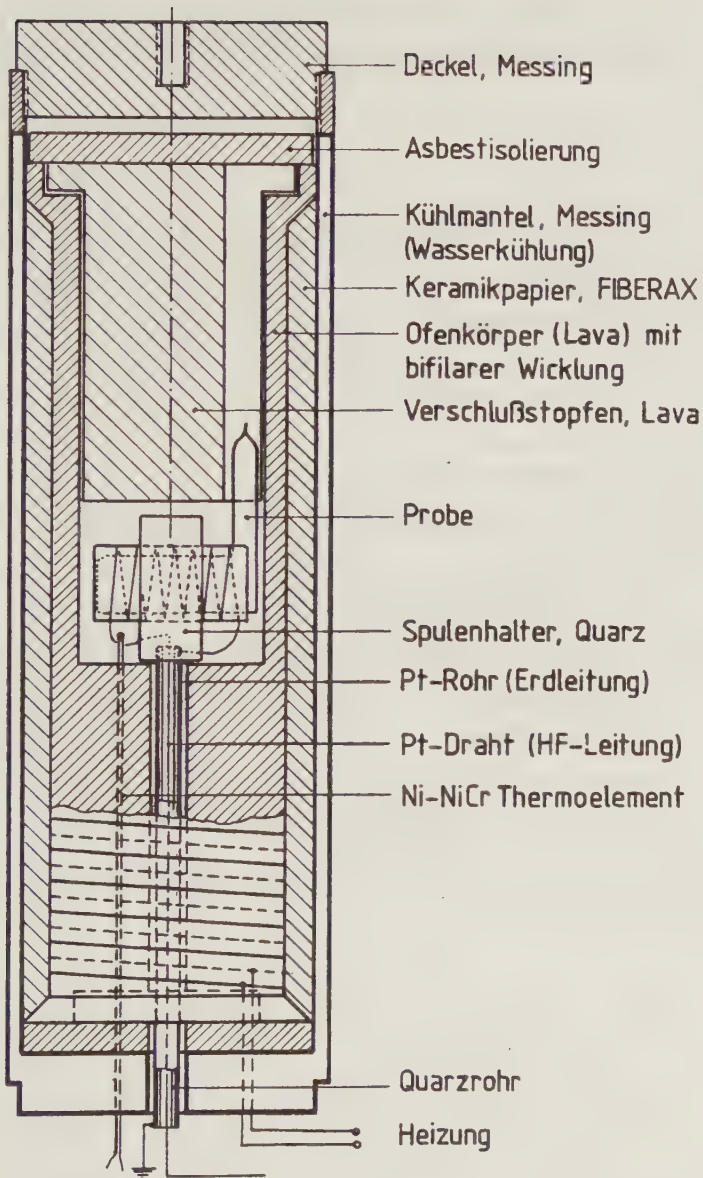


Abb. 4.3.: Hochtemperaturkopf für Kryomagnet (Längsschnitt)

Oei für den Elektromagnetprobenkopf beschrieben hat. Beide Probenköpfe erlauben Temperatureinstellungen bis maximal 1000°C.

4.2. Meßverfahren

Zur Messung der Spin-Gitter-Relaxationszeit wurde im Rahmen dieser Arbeit ausschließlich das (180°-t-90°)-Impulsverfahren ("Inversion Recovery") angewendet. Dieses Verfahren ist in der Literatur ausführlich beschrieben (64,65); es sei hier nur kurz skizziert.

Der Vektor der Gleichgewichtsmagnetisierung $\vec{M}_z^0$ wird mit einem 180°-Impuls in die (-z)-Richtung gedreht. Nach einer Wartezeit t_0 folgt ein 90°-Impuls, der den Vektor der Magnetisierung $M_z(t)$ in die x,y-Ebene klappt. In dieser Ebene induziert die Wiedereinstellung der Gleichgewichtsmagnetisierung eine Spannung in der Empfangsspule, die registriert wird. Wenn das Spin-System wieder den Gleichgewichtszustand erreicht hat, werden erneut nacheinander 180°-t-90°-Folgen gestartet, wobei t_0 in jeder Folge variiert wird. Über die Variation von t_0 läßt sich so die Wiedereinstellung der Gleichgewichtsmagnetisierung verfolgen.

4.3. Auswerteverfahren

4.3.1. Bestimmung von T_1

Bei der Bestimmung von T_1 aus den Meßdaten einer 180° - t - 90° - Impulsfolge ist zu beachten, daß man, wie im Abschnitt 3.2.2.1. ausgeführt wurde, sowohl mit einfach wie auch mit doppelt exponentiellen Magnetisierungsverläufen zu rechnen hat.

Für einfach exponentielle Magnetisierungsverläufe ist die Gleichung (3.1.11.) Grundlage der T_1 -Bestimmung in der Form:

$$M_z(t) - M_z^0 = -2M_z^0 \exp(-t/T_1) \quad (4.3.1.)$$

Da aber nicht $M_z(t)$ bzw. M_z^0 direkt, sondern Spannungen $A_z(t)$ und A_z^0 , die die Amplituden des FID zur Zeit t und im Gleichgewichtszustand des Spinsystems beschreiben und die direkt proportional zu $M_z(t)$ und M_z^0 sind, wird Gleichung (4.3.1.) umgeschrieben:

$$A_z(t) - A_z^0 = -2A_z^0 \exp(-t/T_1) \quad (4.3.2.)$$

Die Logarithmierung ergibt:

$$\ln(A_z(t) - A_z^0) = \ln 2A_z^0 - t/T_1 \quad (4.3.3.)$$

Trägt man $\ln(A_z(t) - A_z^0)$ gegen die Zeit t , die zwischen dem 180° und 90° Impuls vergeht ("Verzögerungszeit"), auf, so erhält man eine Gerade, aus deren Steigung T_1 bestimmt werden kann. Zu beachten ist, daß nur die Differenz von $(A_z(t) - A_z^0)$, nicht aber der Absolutwert von $A_z(t)$ und A_z^0 bekannt sein muß, um T_1 zu bestimmen.

Diese logarithmische Auswertung der Meßdaten wurde direkt im Anschluß an die Messung am Rechner des Spektrometers mit dem Rechenprogramm "NICCI-A" (27) ausgeführt. Jeder T_1 -Wert einer Messung ist das gemittelte Ergebnis der Auswertung von 10 Kanälen des FID.

Die Grundlage zur Auswertung doppelt exponentieller Magnetisierungsverläufe bildet die Gleichung (3.2.33.) in der Form:

$$(A_z(t) - A_z^0) = C_1 \exp\left(-\frac{t}{(T_1)_1}\right) + C_2 \exp\left(-\frac{t}{(T_1)_2}\right) \quad (4.3.4.)$$

Es existieren also zwei Zeitkonstanten T_1 , bezeichnet mit $(T_1)_1$ und $(T_1)_2$. Die Logarithmierung der Gleichung (4.3.4.) führt nicht zu einer Linearisierung. Daher ist eine Lösung nur über eine Iteration möglich. Dazu wurden die Meßdaten auf einen Tischrechner vom Typ "Zenith-Z-100" überspielt und mit dem Iterationsprogramm "PROFIT SP" ausgewertet. Dieses Programm geht von festzulegenden Startwerten für C_1 , C_2 , $(T_1)_1$ und $(T_1)_2$ aus und paßt dann die Iterationsfunktion nach dem Prinzip der Fehlerminimalisierung an die Meßdaten an. Frau Dipl.-Chem. A. Lawitzki hat dieses Programm nach einem Muster von Bevington (66) dankenswerterweise erstellt.

Wie bereits im Abschnitt 3.2.2.1. erwähnt, hat der rechte Exponentialterm in Gleichung (4.3.4.) nach theoretischen Überlegungen nie ein kleineres Gewicht als der linke. Die Auswertung der Meßdaten hat diese Überlegung bestätigt. Dies ist der Grund dafür, daß $(T_1)_2$ genauer zu bestimmen ist als $(T_1)_1$. Daher beziehen sich alle Relaxationsdaten dieser Arbeit, soweit

sie aus doppelt-exponentiellen Magnetisierungsverläufen gewonnen wurden, auf $(T_1)_2$; der Index 1 bzw. 2 wird dann im folgenden weggelassen. $(T_1)_2$ wird in manchen Arbeiten (17, 23, 29, 55) auch als $(T_1)_{\text{flach}}$ bezeichnet, was seinen Grund darin hat, daß die Logarithmierung des zugehörigen Exponentialterms die "flachere" Geradensteigung liefert als die des anderen Terms.

4.3.2. Auswertung der Relaxationsmaxima

Ist bei der Messung der Spin-Gitter-Relaxationsrate $1/T_1$ in Abhängigkeit von der Temperatur ein Maximum gefunden worden, so kann dieses der Diffusion eines Gitterfehlers zugeordnet werden. Man erhält daraus die Sprungfrequenz des Gitterfehlers und meist auch die zu dem Fehlersprung gehörige Aktivierungsenergie. Bei der Auswertung des Relaxationsmaximums geht man auf folgende Weise vor:

Zunächst wird von den gemessenen Relaxationsraten der Gitterschwingungsanteil, der aus Messungen an der reinen Substanz bekannt ist, abgezogen, da die gewünschte Information natürlich nur aus dem diffusionsbedingten Anteil der Relaxationsrate erhältlich ist (siehe Gleichung 3.2.37.). Die so reduzierte Relaxationsrate wird mit $\Delta(1/T_1)$ bezeichnet.

$$\Delta(1/T_1) = (1/T_1)_{\text{dotiert}} - (1/T_1)_{\text{rein}} \quad (4.3.5.)$$

Dann erhält man aus den Meßdaten direkt den maximalen Wert der Relaxationsrate $\Delta(1/T_1)^*$, dem eine bestimmte Temperatur T^* zuzuordnen ist.

Dann wird geprüft, ob der experimentell ermittelte Verlauf der Relaxationsrate in Abhängigkeit von der Temperatur hinreichend gut durch eine geeignete Spektraldichte beschrieben werden kann. Dies geschieht, indem man eine theoretische Spektraldichte unter Fehlerminimalisierung an die Meßdaten rechnerisch anpaßt. Ist die Übereinstimmung gut, kann man aus den Meßdaten auf die folgende Weise die Korrelationszeit, die Sprungfrequenz und meist auch die Aktivierungsenergie des Gitterfehlersprungs ausrechnen.

Für doppelt exponentielle Magnetisierungsverläufe, und nur solche wurden in dieser Arbeit im Bereich der Relaxationsmaxima beobachtet, gilt für $\Delta(1/T_1)$ nach den Gleichungen (3.2.31 b, 3.2.32 b, 3.2.35 b):

$$\Delta(1/T_1) = 2\omega_2 = 2 \cdot \frac{1}{12} \left(\frac{eQ}{h} \right)^2 C j(2\omega_0) \quad (4.3.6.)$$

$$\Delta(1/T_1) = B \cdot j(2\omega_0) \quad (4.3.7.)$$

Die Größe

$$\frac{\Delta(1/T_1)}{\Delta(1/T_1)^*} = \frac{B \cdot j(2\omega_0)}{\max \{B \cdot j(2\omega_0)\}} \quad (4.3.8.)$$

ist eine Funktion von $(2\omega_0 \tau_f)$.

Setzt man für $j(2\omega_0)$ die Spektraldichtefunktion nach BPP in (4.3.8.) ein, so erhält man:

$$\frac{\Delta(1/T_1)}{\Delta(1/T_1)^*} = 2 \cdot \frac{2\omega_0 \tau_f}{1 + (2\omega_0 \tau_f)^2} = \frac{2x}{1+x^2} \quad (4.3.9.)$$

In gleicher Weise kann man mit der Spektraldichte nach Torrey verfahren.

$$\frac{\Delta(1/T_1)}{\Delta(1/T_1)^*} = \frac{2\omega\tau_f \cdot G(k, \omega\tau_f)}{\max \{2\omega\tau_f \cdot G(k, \omega\tau_f)\}} \quad (4.3.10.)$$

Auf diesem Wege kann jedem $\Delta(1/T_1)$ -Wert ein τ_f zugeordnet werden.

τ_f ist mit der Sprungfrequenz $\nu_{I,S}$ des Gitterfehlers verknüpft.

In einem Zweispinsystem (Spin I,S) gilt allgemein:

$$1/\tau_f = \nu_I + \nu_S \quad (4.3.11.)$$

Ist die Sprungfrequenz eines Ions sehr viel langsamer als die des anderen, so kann der langsamere Anteil vernachlässigt werden. Dann erhält man aus τ_f direkt die Sprungfrequenz des den Gitterfehler verursachenden Ions:

$$1/\tau_f = \nu_f \quad (4.3.12.)$$

Trägt man $\log \nu_f$ gegen $1/T$ auf, so ergibt sich in vielen Fällen eine lineare Abhängigkeit. Ist das der Fall, kann man nach einem Arrhenius-Ansatz

$$\nu_f = \nu_o \exp (-E_a/kT) \quad (4.3.13.)$$

$$\log \nu_f = \log \nu_o - \frac{E_a}{2,303 \cdot k} \cdot \frac{1}{T} \quad (4.3.14.)$$

die Aktivierungsenergie E_a für den Sprung des Gitterfehlers aus der Geradensteigung ausrechnen.

5. Probenpräparation

5.1. Zu den Grundsubstanzen

KBr, KCl und LiCl kristallisieren in einem Gitter vom NaCl-Typ, in dem die Schottky-Fehlordnung dominiert. Von Raumtemperatur bis zum Schmelzpunkt existiert unter Normaldruck von allen drei Substanzen nur eine einzige Phase. Wie alle Alkalihalogenide sind sie mehr oder weniger hygroskopisch, das LiCl liegt in seiner käuflich zu erwerbenden Form als Monohydrat vor.

In der Tabelle 5.1. sind einige physikalische Daten aller Alkalichloride und -bromide zusammengestellt. Die Angabe der Ionenradien bezieht sich auf das System von Shannon (67). Um eine gute Übersicht zu gewährleisten, sind in der Tabelle 5.2. ergänzend die Radien der Ionen angegeben, die für diese Arbeit von Bedeutung, aber in Tabelle 5.1. nicht enthalten sind.

Da die Meßgrößen von Kernresonanzmessungen in erheblichem Maße von Verunreinigungen der Matrix beeinflußt werden können, sind in der Tabelle 5.3. die maximalen Gehalte der Komponenten aufgeführt, die am meisten zur Verunreinigung der Matrix beitragen. Es handelt sich bei den aufgelisteten Werten um die vom Hersteller (Fa. Merck, Darmstadt) der untersuchten Grundsubstanz angegebenen Garantiegrenzen für Reinheit, umgerechnet in Molenbruch, die in vielen Fällen mit den Nachweisgrenzen der Analysenverfahren identisch sind. Die angegebenen Werte wurden stichprobenartig nachgeprüft, in keinem einzigen Fall

	Typ	a_o (pm)	r^+ (pm)	ρ (g cm ⁻³)	$2(r^+ + r^-)$ (pm)	T_m (°C)
LiCl	NaCl	513,99	76	2,068	514	605 ¹⁾
NaCl	NaCl	564,01	102	2,168	566	801
KCl	NaCl	629,29	138	1,989	638	770 ¹⁾
RbCl	NaCl	658,98	152	2,803	666	718
CsCl	CsCl	412,00	167	3,988	696	645
LiBr	NaCl	550,1	76	3,464	544	550
NaBr	NaCl	597,30	102	3,203	596	747
KBr	NaCl	659,82	138	2,750	668	734 ¹⁾
RbBr	NaCl	688,9	152	3,349	696	693
CsBr	CsCl	429,53	167	4,455	726	636
Quelle		(68)	(67)	(68)		(40)

¹⁾ eigene DTA-Messungen, mit (40) übereinstimmend

Tab. 5.1.: Physikalische Daten zu den Alkalichloriden und Alkalibromiden

a_o : Gitterkonstante, r^+ , r^- : Radius des Kations bzw. Anions,
 ρ : Dichte, T_m : Schmelzpunkt, Typ: Gittertyp

r^- (pm)		r^+ (pm)		r^+ (pm)	
Cl ⁻	181	Cu ⁺	79 ²⁾	Tl ⁺	150
Br ⁻	196	Ag ⁺	115	Sr ²⁺	118

Tab. 5.2.: Ionenradien nach Shannon (67)

²⁾ nach Shukla (95)

konnte eine Überschreitung derselben festgestellt werden.

Substanz	einige einwertige Kationen	einige zweiwertige Kationen	andere
LiCl	$K \leq 1,1 \cdot 10^{-4}$ $Na \leq 1,9 \cdot 10^{-5}$	$Ba \leq 3,1 \cdot 10^{-6}$ $Sr \leq 2,4 \cdot 10^{-6}$ $Ca \leq 5,3 \cdot 10^{-6}$ $Mg \leq 1,7 \cdot 10^{-6}$	$\leq 8 \cdot 10^{-8}$
KCl	$Na \leq 1,6 \cdot 10^{-5}$ $Li \leq 4,3 \cdot 10^{-6}$	$Ba \leq 2,7 \cdot 10^{-6}$ $Sr \leq 8,2 \cdot 10^{-8}$ $Ca \leq 1,9 \cdot 10^{-7}$ $Mg \leq 1,5 \cdot 10^{-7}$	$\leq 2 \cdot 10^{-7}$
KBr	$Na \leq 2,6 \cdot 10^{-5}$	$Ba \leq 4,3 \cdot 10^{-6}$ $Sr \leq 6,8 \cdot 10^{-7}$ $Ca \leq 1,5 \cdot 10^{-6}$ $Mg \leq 4,9 \cdot 10^{-7}$	$\leq 2 \cdot 10^{-7}$

Tab. 5.3.: Garantiegrenzen für Reinheit (in Molenbruch) für
LiCl, KCl und KBr laut Hersteller

Der Tabelle 5.3. ist zu entnehmen, daß der für Kernresonanz- und Leitfähigkeitsmessungen besonders wichtige Verunreinigungsgrad durch zweiwertige Fremdionen beim LiCl maximal 14 ppm, beim KCl maximal 4 ppm und beim KBr maximal 8 ppm beträgt. Es ist wichtig, festzuhalten, daß keine Informationen über den Gehalt anionischer Verunreinigungen vorliegen. Um mögliche Verunreinigungen durch OH^- und O^{2-} -Ionen zu entfernen, könnte man die getrocknete Grundsubstanz einer HCl- bzw. HBr-Behandlung unterziehen. Da jedoch Phan Thanh Liem (69) am Beispiel des KBr gezeigt hat, daß O^{2-} -Ionen keinen Einfluß auf die Messung der Spin-Gitter-Relaxationszeit haben, wurde darauf verzichtet. Die vom Hersteller gelieferten "suprapur"-Substanzen wurden lediglich sorgfältig getrocknet.

5.2. Trocknung der Grundsubstanzen

Die sorgfältige Trocknung der Grundsubstanzen ist, - abgesehen von der Reinheitsfrage des Materials -, aus zwei Gründen wichtig. Bei Anwesenheit von Spuren von Sauerstoff oder Wasser reagieren die Alkalihalogenide in der Schmelze erstens unter Halogenabspaltung alkalisch (70). Zweitens greift die Schmelze unter solchen Bedingungen das Quarzmaterial der Gefäßwand an, dies führt zur Silikatbildung (71, 72). Die Folge davon ist, daß nach Erstarren der Schmelzkörper mit der Gefäßwand verwachsen ist, was aufgrund thermischer Spannungen bei den Kernresonanzmessungen, die sich über einen großen Temperaturbereich erstrecken, zum Platzen des Probenkörpers führen kann. Sichtbar ist eine solche Silikatbildung an der Trübung des Quarzes. Schmilzt man hingegen gut getrocknetes Alkalihalogenid in einem Quarzgefäß unter

Hochvakuum, so läßt sich nach Erstarren der Schmelzkörper allein durch Schütteln des Quarzgefäßes von der Wandung lösen, das Quarz selbst bleibt völlig klar.

Zur Trocknung wurde für jede Grundsubstanz ein eigenes Quarzgefäß (Außendurchmesser 30 mm, Länge 190 mm, Wandstärke 2 mm) eingesetzt. Diese Dimensionierung reichte aus für eine zu trocknende Menge von etwa 50 g Ausgangsgewicht. Das Quarzgefäß wurde mit Königswasser sorgfältig gereinigt, mit bidestilliertem Wasser ausgedampft und unter Hochvakuum mit einem Schweißbrenner (Propan/Sauerstoff) etwa zehn Minuten lang ausgeglüht. Dann wurde im Handschuhkasten unter Argonatmosphäre (Wassergehalt kleiner als 5 ppm) die Substanz eingefüllt und das gefüllte Quarzrohr anschließend an die Vakuumapparatur gehangen.

Da der Wassergehalt in $\text{LiCl} \cdot \text{H}_2\text{O}$ erheblich größer ist als im KCl und KBr, erstreckten sich die Trocknungsvorgänge über unterschiedliche Zeiträume.

KBr und KCl (Schmelzpunkt 734 bzw. 770°C) wurden nach folgendem Schema getrocknet:

1. Tag 1 Stunde Vortrocknung bei Raumtemperatur,
dann bei 130°C über Nacht.
2. Tag 8 Stunden bei 230°C,
dann bei 350°C über Nacht.
3. Tag Trockenrohr evakuiert abnehmen,
Substanz durch Schütteln wenden,
wieder auf 350°C unter Vakuum aufheizen.

4. Tag Temperatursteigerung auf 450°C.

5. Tag 4 Stunden bei 600°C;
dann Ende der Trocknung.

Bereits am dritten Tag erreicht man ein Vakuum von der Güte kleiner als 10^{-5} Torr ($= 1,33 \cdot 10^{-3}$ Pa).

Das Trocknungsschema für $\text{LiCl} \cdot \text{H}_2\text{O}$ (Schmelzpunkt 605°C) sieht folgendermaßen aus:

1. Tag 8 Stunden Vortrocknung bei Raumtemperatur,
dann bei 80°C über Nacht.
2. Tag 8 Stunden bei 130°C,
dann bei 170°C über Nacht.
3. Tag Unterbrechung der Trocknung;
Kühlfalle vom Wasser befreien;
Substanz wenden;
wieder auf 170°C aufheizen.
4. Tag Erhöhung der Temperatur auf 240°C.
5. Tag Erhöhung der Temperatur auf 340°C.
6. Tag Temperatur bleibt bei 340°C.
7. Tag Erhöhung der Temperatur auf 400°C.
8. Tag Erhöhung der Temperatur auf 450°C.
9. Tag Temperatur bleibt bei 450°C.
10. Tag 4 Stunden bei 550°C,
dann Ende der Trocknung.

Bei diesem Trocknungsvorgang erreicht man etwa ab dem fünften Tag ein Vakuum der Güte kleiner als 10^{-5} Torr ($= 1,33 \cdot 10^{-3}$ Pa).

Nach Beendigung der Trocknung wurde die Grundsubstanz im Handschuhkasten unter Argon in die Originalgefäße, die inzwischen im Exsiccator über P_2O_5 ausgetrocknet worden waren, zurückgefüllt. Dies war ohne Zerstörung des Trocknungsrohres möglich, da bei diesem Trocknungsablauf ein Sintern der Substanz kaum vorkam und diese sich als feines Pulver problemlos schütten ließ. Die umgefüllte Substanz verblieb im Handschuhkasten zur schnellen Weiterverarbeitung.

5.3. Reinigung des LiCl

Im Laufe der Probenpräparation und der T_1 -Messungen stellte sich heraus, daß das getrocknete LiCl für die NMR-Untersuchungen nicht sauber genug war (siehe auch Abschnitt 6.3.1.). Bei der Probenherstellung fiel bereits auf, daß die Schmelze von sehr kleinen schwarzen Partikeln durchsetzt war; diese setzten sich an der Oberfläche der Schmelze ab, es entstand beim Erstarren ein schwarzer Rand, die hergestellten Probenkörper waren grau und undurchsichtig. Vermutlich handelte es sich bei den Schmutzpartikeln um Kohlenstoff, der bei der Trocknung durch Pyrolyse von organischen Resten aus Reinigungsprozessen des LiCl entstanden ist. Diese Beobachtungen waren Anlaß zu einer zusätzlichen Reinigung.

Dazu wurden chargenweise etwa 15 g des getrockneten LiCl so in eine Quarzampulle gefüllt, daß sich die pulverförmige Substanz gut verdichtet etwa 2 cm unterhalb des oberen Randes der

aufgesetzten 10 cm langen Verengung des Quarzrohres (siehe Abb. 5.1.a) befand. Dann wurde an der Vakuumpapparat die Substanz aufgeschmolzen und etwa fünfzehn Minuten lang in der Schmelze stehengelassen. Während dieser Zeit stieg der größte Teil der Schmutzpartikel an die Oberfläche der Schmelze. Dann wurde langsam abgekühlt. Da bei allen Alkalihalogeniden das Volumen des Schmelzkörpers erheblich geringer ist als das der Schmelze, kontrahierte die Schmelze beim Abkühlvorgang unter Benetzung der Wandung, wobei die Verunreinigungen an der Wandung hängen blieben (Abb. 5.1.b).

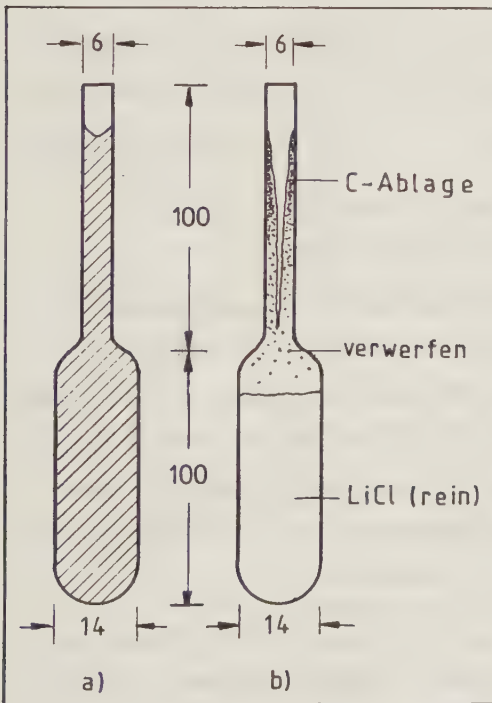


Abb. 5.1.:

Zur Reinigung des LiCl

a) Pulver

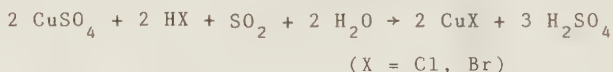
b) Schmelzkörper

(Maße in mm)

Nach Erkalten des Schmelzkörpers und Abschmelzen der Quarzampulle wurde diese im Handschuhkasten unter Argonatmosphäre wieder aufgeschlagen, der obere Teil des Schmelzkörpers mit Resten der Verunreinigung verworfen und der saubere untere Teil des Schmelzkörpers mit anderen gereinigten Chargen vereint. Die gereinigten Schmelzkörper wurden gemeinsam noch einmal der gleichen Reinigungsprozedur unterworfen. Die aus dieser gereinigten Grundsubstanz hergestellten Probenkörper waren ebenso glasklar wie die KCl- und KBr-Schmelzkörper.

5.4. Dotierungssubstanzen

CuCl und CuBr wurden aus $\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ (p.a., Merck) und HCl bzw. HBr (suprapur, Merck) durch Fällung unter SO_2 -Atmosphäre nach Brauer [73] hergestellt:



In allen Einzelheiten ist dieses Herstellungsverfahren bei Hoeppener [74] und Schäfer [20] beschrieben. Das so hergestellte CuX wurde anschließend unter Hochvakuum in einer Quarzapparatur bei 520°C über Kupferspänen zur Reduzierung eventuell vorhandener Spuren an Cu^{2+} sublimiert. Die Kupferspäne wurden zur Entfernung von anhaftendem Oxid und zur Aktivierung zuvor an der Vakuumapparatur ausgeglüht.

Das AgBr wurde ebenfalls durch Fällung aus AgNO_3 (Degussa, chemisch rein) und HBr (suprapur, Merck) hergestellt. Diese wurde von Herrn Dr. H.P. Schäfer durchgeführt, er stellte

dankenswerterweise das AgBr zur Verfügung. Einzelheiten dieses Herstellungsverfahrens sind in seiner Dissertation (20) nachzulesen.

Das TlBr wurde von Herrn R. Nehm zur Dotierung bereitgestellt. Hergestellt wurde es von ihm ebenfalls durch Fällung aus TlBr (p.a. Merck) und HBr (suprapur, Merck). Das Herstellungsverfahren ist in seiner Schriftlichen Hausarbeit (75) detailliert beschrieben.

SrBr₂ wurde aus dem Hexahydrat SrBr₂·6H₂O (reinst, Merck) durch Entwässerung nach Benrath (76) hergestellt:



Der Trocknungsverlauf an der Vakuumapparatur war der folgende:

- | | |
|--------|--|
| 1. Tag | 1 Stunde Vortrocknung bei Raumtemperatur,
4 Stunden bei 70°C,
vorsichtiges Aufheizen auf 95°C,
1 Stunde bei 95°C,
2 Stunden bei 170°C,
dann bei 220°C über Nacht. |
| 2. Tag | langsame Temperatursteigerung auf 360°C,
bei 360°C über Nacht. |
| 3. Tag | Temperaturerhöhung auf 440°C. |
| 4. Tag | Temperatur bleibt bei 440°C. |
| 5. Tag | Ende der Trocknung. |

5.5. Probenherstellungsverfahren und Stammbäume

Das Probenherstellungsverfahren ging von der Grundsubstanz aus, die im ersten Herstellungsschritt mit etwa einem Molprozent Fremdsubstanz dotiert wurde. Aus dieser Dotierung wurden alle weiteren Konzentrationen durch eine Verdünnungsreihe im Schmelzverfahren hergestellt.

Dazu wurden pro Verdünnungsschritt vier Gefäße aus Quarz benötigt, zwei Probenrohre für die Messungen im Elektro- und Kryomagneten, deren Geometrie und Abmessungen der Abb.5.2. zu entnehmen sind, ein Quarzrohr für den Verdünnungs- und Aufschmelzvorgang und eines für die Aufbewahrung der Restsubstanz zu weiteren Verdünnungsschritten oder zur Analyse. Die Probe für Messungen im Elektromagnet benötigte etwa 4 g Substanz, die für den Kryomagnet 2 g; für den nächsten Verdünnungsschritt waren maximal 5 g Substanz erforderlich, für die Analyse oder zu weiteren Verdünnungsschritten wurden 3 g Substanz aufbewahrt. Insgesamt war der Herstellungsgang so dimensioniert, daß pro Herstellungsschritt maximal 15 g Gesamtsubstanz anfielen.

Alle vier Quarzgefäße wurden vor der Probenpräparation an zwei Ausdampfapparaturen aus Quarz zunächst mit 20%-iger HNO_3 und dann mit bidestilliertem Wasser je vier Stunden lang ausgedampft und zur vollständigen Trocknung an der Vakuumapparatur mit einem Schweißbrenner zehn Minuten ausgeglüht. Nach Einbringung in einen Handschuhkasten wurden die Quarzgefäße in trockener Argonatmosphäre belüftet.

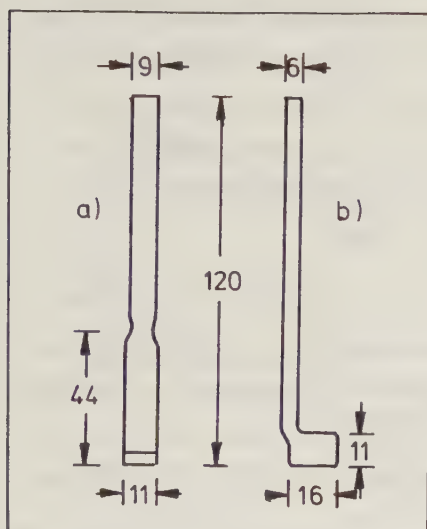


Abb. 5.2.:

Probenrohre für

a) Elektromagnet

b) Kryomagnet

(Maße in mm)

Der erste Herstellungsschritt sollte eine Dotierungskonzentration von etwa einem Molprozent erbringen; er begann mit der Einwaage von 50 bis 100 mg Dotierungssubstanz direkt in das Verdünnungsrohr, auf die Dotierungssubstanz wurden 14 g Grundsubstanz gegeben. Das gefüllte Gefäß wurde an der Vakuumapparatur evakuiert und das Substanzgemisch in einem Quarzofen aufgeschmolzen ($T_{\max} = 800^{\circ}\text{C}$). Während des Schmelzvorganges war wegen des hohen Dampfdruckes einiger Dotierungssubstanzen (CuCl, CuBr) der Verbindungsweg zur Vakuumapparatur geschlossen. Das Substanzgemisch blieb zehn Minuten lang in der Schmelze stehen, dann wurde es in einem Wasserbad abgeschreckt, um eine Entmischung des Schmelzkörpers zu unterdrücken. Die weitere Verarbeitung fand wieder in einem Handschuhkasten statt.

Dort wurde das Quarzrohr mit dem Schmelzkörper aufgeschlagen, dieser in einem Achatmörser zerstoßen und zur Homogenisierung

der Probe fein zermahlen und verrührt. Die pulverisierte Probe wurde nun zum einen in die beiden Probenrohre für den Elektro- und Kryomagneten gefüllt, zum anderen in ein Quarzrohr zur Aufbewahrung der Restsubstanz zu Analysezwecken gegeben, ein dritter Teil blieb übrig zur Herstellung der nächsten Verdünnung.

Die Probenrohre für den Elektro- und Kryomagneten wurden nach der Füllung ebenfalls an der Vakuumapparatur evakuiert, aufgeschmolzen, abgeschreckt und schließlich in evakuiertem Zustand abgeschmolzen. Das Quarzrohr mit der Restsubstanz wurde nur evakuiert und abgeschmolzen. Damit war der erste Herstellungsschritt abgeschlossen.

Der zweite Herstellungsschritt, der eine Dotierungskonzentration von etwa 10^{-3} liefern sollte, ging aus von der aufbewahrten Substanz des ersten Herstellungsschrittes, der eine bestimmte Menge Grundsubstanz zugegeben wurde. Alle weiteren Arbeitsschritte waren mit denen des ersten Herstellungsganges identisch. Dieser Verdünnungsablauf wurde solange fortgesetzt, bis die kleinste erwünschte Dotierungskonzentration erreicht war.

Um die Präparation aller Proben, die für diese Arbeit hergestellt und mit NMR-Methoden vermessen wurden, genau verfolgen zu können, sind in den folgenden Abbildungen 5.3. bis 5.7. die Stammbäume aller Proben mit Angaben der Einwaagen, Nummern der NMR-Proben, nach Einwaage berechneten "Soll"-Konzentrationen und aufgrund von Analysen (siehe Abschnitt 5.6.) ermittelten tatsächlichen Konzentrationen aufgeführt.

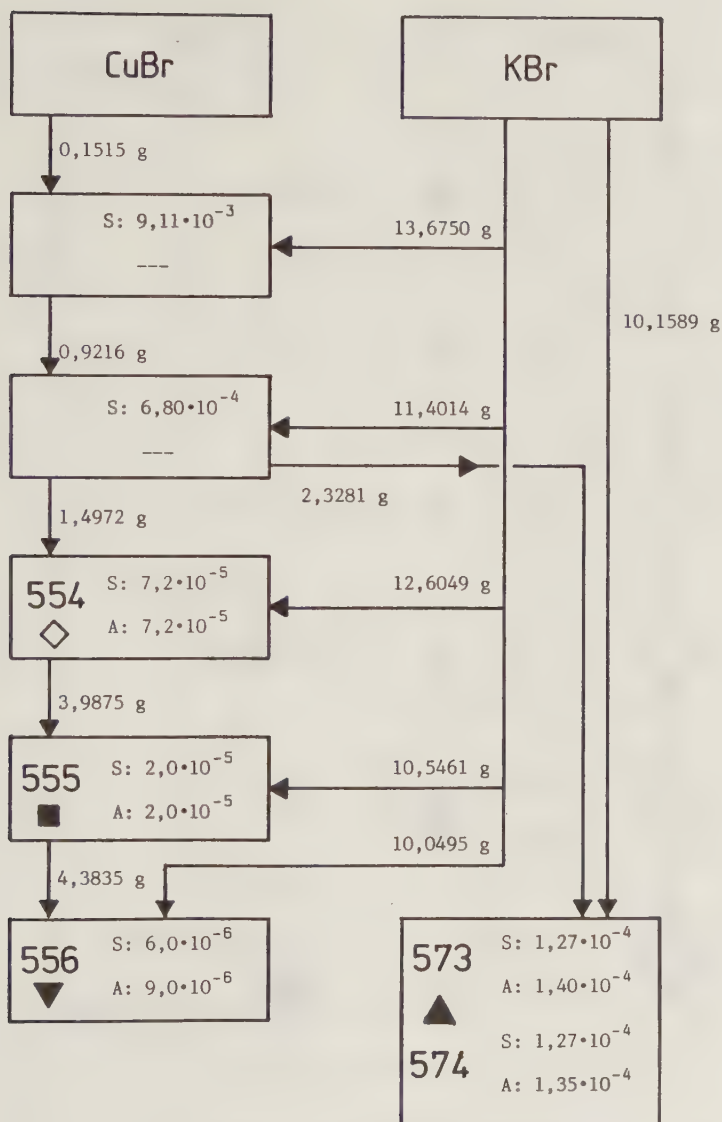


Abb. 5.3.: Probenstammbaum KBr + CuBr

S: berechnete Konzentration, A: Analysenergebnis

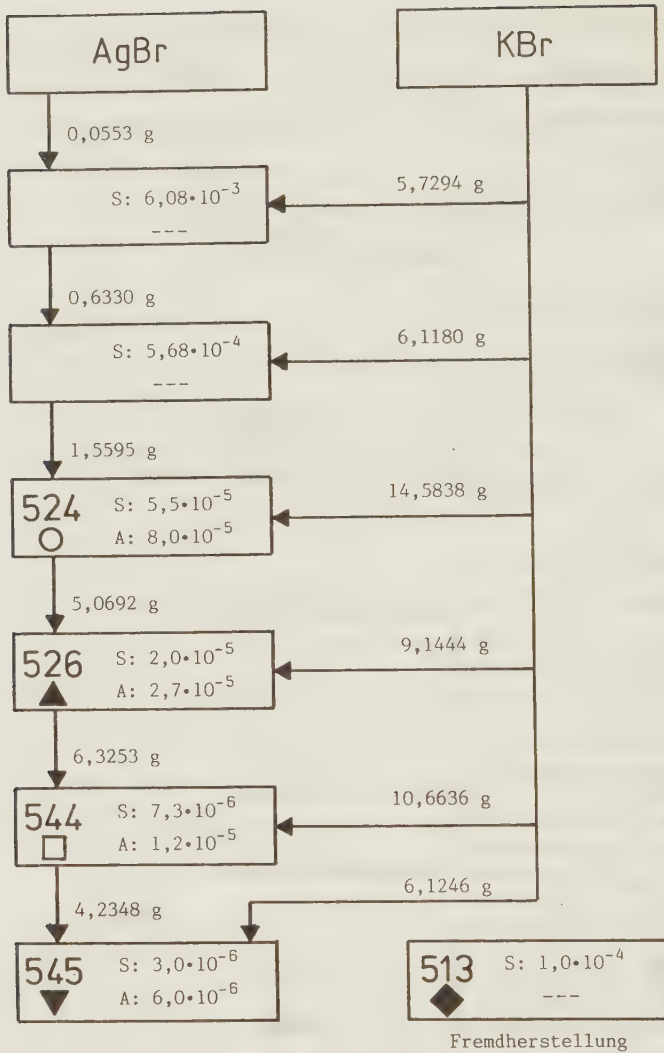


Abb. 5.4.: Probenstammbaum KBr + AgBr

S: berechnete Konzentration, A: Analysenergebnis

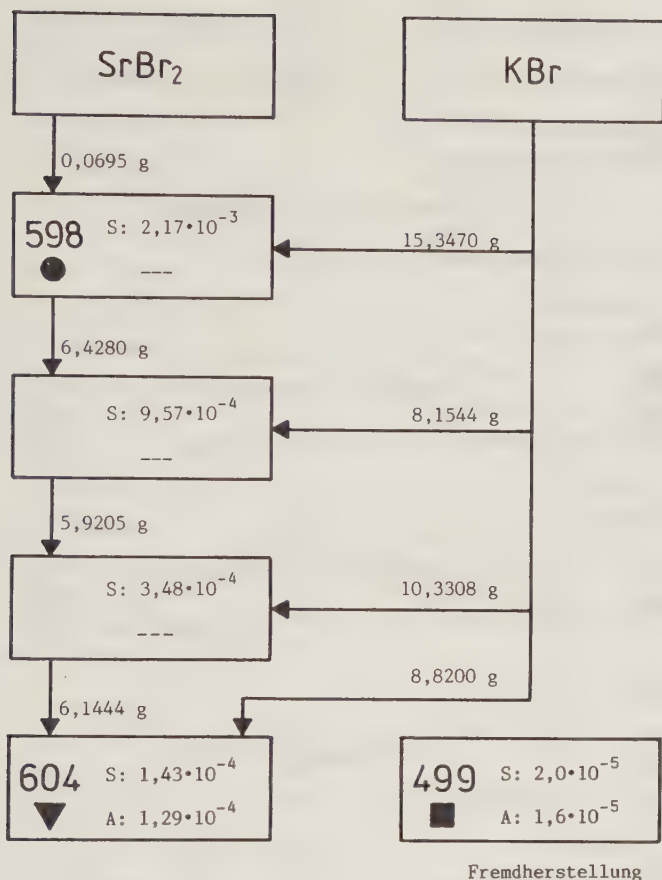


Abb. 5.5.: Probenstammbaum KBr + SrBr₂

S: berechnete Konzentration, A: Analysenergebnis

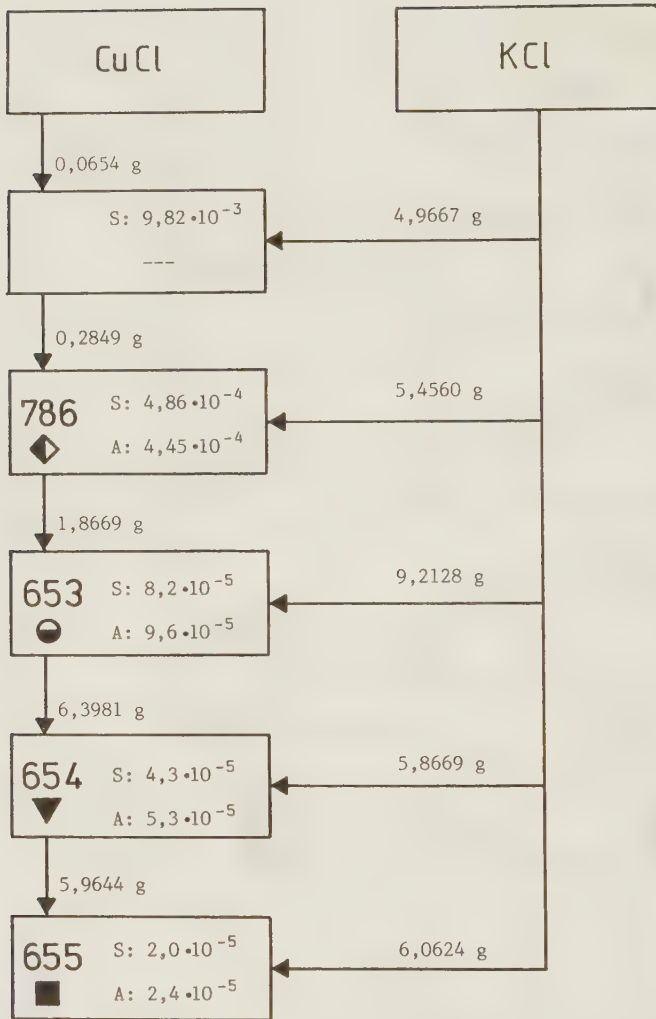


Abb. 5.6.: Probenstammbaum KCl + CuCl

S: berechnete Konzentration, A: Analysenergebnis

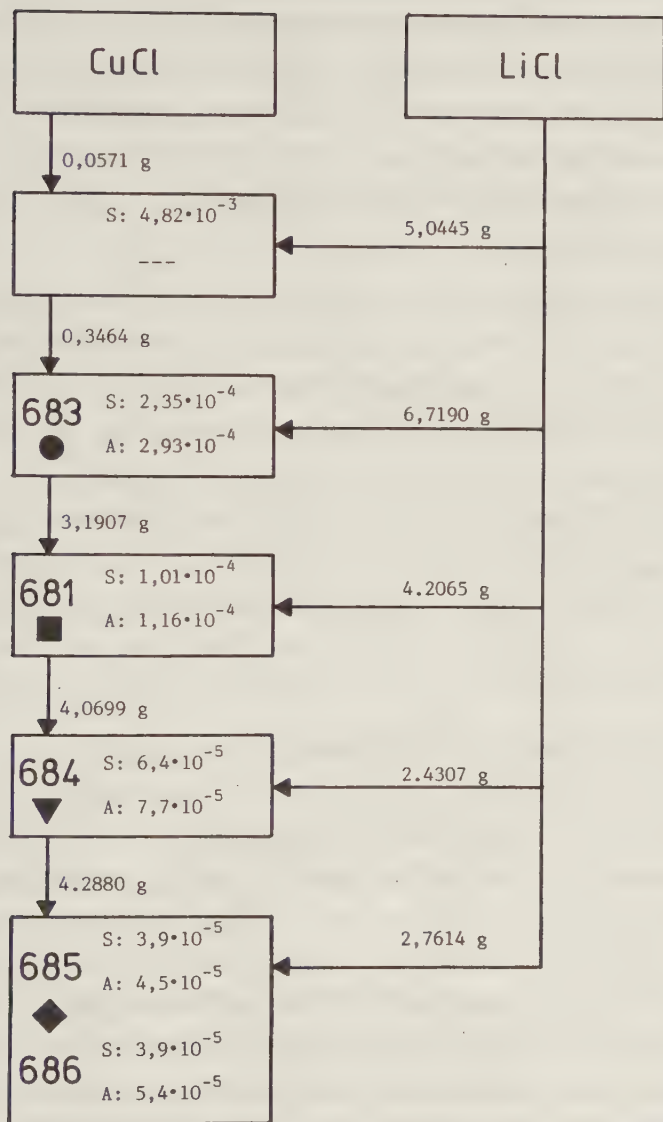


Abb. 5.7.: Probenstammbaum LiCl + CuCl

S: berechnete Konzentration, A: Analysenergebnis

Um festzustellen, inwieweit Messungen von T_1 an reinen Proben durch präparative Einflüsse beeinträchtigt werden, wurden auch Proben ohne Dotierungszusatz auf die soeben beschriebene Art in Form von Verdünnungsreihen hergestellt ("Blindproben"). Auf solche Einflüsse wird in den Abschnitten 6.1.3., 6.2.3. und 6.3.3. eingegangen.

Ein weiterer wichtiger Punkt ist noch zu erwähnen. Unmittelbar vor der Messung der Spin-Gitter-Relaxationszeit wurden alle Proben (dotierte und undotierte) etwa eine Woche lang bei Temperaturen, die 100°C unter dem Schmelzpunkt der Matrix lagen, getempert. Dies wurde notwendig, um Inhomogenitäten in der Probe auszugleichen. Eine unzureichende Temperung führte zu nicht reproduzierbaren Messungen von T_1 . Darauf wird später bei der Diskussion der Meßergebnisse (Kapitel 6) noch eingegangen.

5.6. Analytische Kontrolle durch AAS

Das beschriebene Probenherstellungsverfahren erfordert vom Experimentator ein hohes Maß an exakter, sauberer Arbeit und wohlgedachter Arbeitsweise, um die gewünschte Dotierungskonzentration auch tatsächlich zu erreichen und ohne irgendwelche Verunreinigungen mit in die Probe hineinzutragen. Dennoch kann nicht erwartet werden, daß die theoretische, nach Einwaagen vorausberechnete Dotierungskonzentration auch wirklich in der Probe vorhanden ist. Gerade der erste Herstellungsschritt beinhaltet viele Möglichkeiten, das Ergebnis zu verfälschen. Da ist einmal eine sehr niedrige Fremdsubstanzein-

waage gegenüber einer sehr hohen Menge an Grundsubstanz. Bleiben beim Einwiegen auch nur ein paar Körnchen Fremdschubstanz an der Wandung des Gefäßes hängen, verfälscht dies sofort erheblich die vorausberechnete Konzentration. Um dem entgegenzuwirken, wird zuerst die Dotierungs- und dann die Grundsubstanz eingewogen, damit an der Wandung haftende Partikel der Dotierungsschubstanz mitgerissen werden. Eine zweite Fehlerquelle liegt in der Frage, inwieweit die Probenherstellung eine homogene Verteilung der Fremdschubstanz in der Matrix gewährleistet. Das Schmelzen ist zwar erfahrungsgemäß eine gute Hilfe bei der Homogenisierung; die Schmelzöfen besitzen einen Temperaturgradienten, der in der Schmelze eine Konvektion zur besseren Durchmischung hervorruft. Das heißt aber auch, daß irgendwo im Gefäßsystem eine kühlere Stelle existiert als in der Schmelze selbst, an der sich aufgrund des Dampfdruckes Probenschubstanz niederschlagen kann und der Probe selbst entgeht. Jeder dieser Fehler wirkt sich fortpflanzend auf die nächsten Verdünnungsschritte aus.

Trotz allem sind mit diesem Verfahren recht gute Erfahrungen gemacht worden. Will man jedoch aus den Kernresonanzmessungen quantitative Schlußfolgerungen ziehen, die von der Dotierungskonzentration abhängen, ist eine Analyse der Originalprobe unumgänglich.

In dieser Arbeit wurde von jeder der in der NMR gemessenen Proben mit Hilfe der Atomabsorptionsspektrometrie (AAS) der Gehalt an dotiertem Fremdion bestimmt. Da die kleinsten Dotierungskonzentrationen im unteren ppm-Bereich lagen, reichte die Empfindlichkeit der Flammen-AAS (Acetylen/Luft) ohne vorgeschaltetes Anreicherungsverfahren aus. Weil die Probenlösungen immer

eine erhebliche, aber variierende Menge an Salzen enthielten, wurde grundsätzlich mit einem inneren Eichstandard (Standard - Additionsverfahren) (77, 78, 79) gearbeitet. Aufgrund oftmals geringer Menge an zur Verfügung stehendem Probenmaterial wurde mit der Injektionstechnik (80, 81) gearbeitet, die zugleich vor- teilhaft der Verkrustung des Brennersystems durch den Salzbal- last entgegenwirkte. Im einzelnen sah der Analysengang folgen- dermaßen aus:

Die Originalprobe wurde im Handschuhkasten zerschlagen, der Pro- benkörper möglichst vollständig herausgelöst und abgewogen. Wa- ren Grund- und Dotierungssubstanz wasserlöslich, wurde direkt in einen Meßkolben (je nach Dotierungsgehalt und zur Verfügung stehender Probenmenge wurden Meßkolbengrößen von 25 bis 100 ml verwendet) eingewogen und mit bidestilliertem Wasser aufgefüllt. Im Falle der in Wasser schwerlöslichen Dotierungssubstanzen CuCl/CuBr wurde zunächst in 5 ml 30%-ige HCl/HBr (suprapur, Merck) unter Erwärmen in einem Becherglas gelöst und dann in einem Meßkolben auf das definierte Volumen mit bidestilliertem Wasser aufgefüllt. Die AgBr -dotierten Proben wurden in 5 ml eines HBr/Br_2 -Gemisches (82) unter Bildung eines Bromokomplexes gelöst und auf 25 ml mit bidestilliertem Wasser aufgefüllt, wo- durch eine für das Spektrometer tolerierbare Säurekonzentration erreicht wurde ohne Gefahr zu laufen, daß das AgBr bei der Ver- dünnung wieder ausfiel. Bei Einsatz konzentrierter Säuren war jedoch zu beachten, daß unter diesen Bedingungen nun die Alka- lihalogenide mit Ausnahme der Lithiumsalze recht schwer lös- lich sind. Deshalb mußte beim Lösen der Substanz bis zum Sieden erhitzt werden.

Eine so vorbereitete Probenlösung wurde in vier aliquote Teile zu je 800 μl mit einer Kolbenpipette (Eppendorf, Varipette 4710) in 1 ml-Einweggefäße aus Polyethylen pipettiert und mit Wasser und entsprechenden Volumina einer Eichlösung der Konzentration 0,01 g/l, die aus einer Stammlösung von 10 g/l (FIXANAL, Riedel-de Haën; TITRISOL, Merck) durch Verdünnen hergestellt wurde, nach folgendem Muster (Tab. 5.4.) auf ein 1 ml-Gesamt-volumen aufgefüllt.

Name	V(Probe) (μl)	V(H_2O) (μl)	V(Eich) (μl)	V(Ges) (μl)	c_E ($\mu\text{g/ml}$)
P_B	800	200	0	1000	0
P_0	800	200	0	1000	0
P_1	800	150	50	1000	0,50
P_2	800	100	100	1000	1,00
P_3	800	0	200	1000	2,00

Tab. 5.4.: Probenaufbereitung nach dem Standard-Additions-verfahren

V(Probe): Probenvolumen, V(Eich): Volumen der Eichlösung,
V(Ges): Gesamtvolumen, c_E : Konzentration der Probe nach
Eichzusatz

Mit P_B ist in Tab. 5.4. eine Blindlösung bezeichnet, die aus der Grundsubstanz, der eingesetzten Säure und Wasser artgleich hergestellt wurde.

Die Analysen wurden an einem Zweistrahl-Atomabsorptionsspektrometer vom Typ Perkin-Elmer PE 403 durchgeführt. Auf eine

Deuterium-Untergrundkompensation wurde verzichtet, da bei den zur Analyse kommenden Proben keine Untergrundprobleme zu befürchten waren.

Die Spektrometereinstellungen wurden nach den vom Gerätehersteller angegebenen Standardbedingungen vorgenommen. Das Injektionsvolumen wurde in Vorversuchen optimiert und betrug 100 µl.

Die Analysenergebnisse sind in den Abbildungen 5.3. bis 5.7. der Probenstammbäume angegeben. Aus den Ergebnissen ist zu ersehen, daß der gewünschte Dotierungsgehalt in etwa immer eingehalten werden konnte. Für eine quantitative Auswertung sind jedoch Abweichungen des Analysenwertes vom Sollwert in der Größenordnung bis zu 30% zu berücksichtigen.

Bemerkenswert ist auch, daß die Analysen der Proben 685 und 686 unterschiedliche Werte ergeben haben, obwohl die beiden Proben aus der gleichen Ausgangssubstanz stammen. Dies ist ein Hinweis darauf, wie inhomogen verteilt die Dotierungssubstanz noch in der gemörserten und pulverisierten Probe sein kann. Auch der erneute Schmelzvorgang der Proben nach der Abfüllung könnte die Zusammensetzung eventuell noch beeinflussen. An der Richtigkeit der Analyse ist kaum zu zweifeln, da auch die NMR-Messungen diesen unterschiedlichen Kupfergehalt der beiden Proben bestätigen (siehe Abschnitt 6.3.2.).

6. Meßergebnisse und Diskussion

6.1. Diffusion in KBr

6.1.1. Spin-Gitter-Relaxation in reinem KBr

Gemessen wurde die Spin-Gitter-Relaxationszeit T_1 von ^{81}Br in reinem KBr bei den Resonanzfrequenzen 15,00 und 59,75 MHz im Temperaturbereich von 20 bis 720°C.

Um zu überprüfen, ob die Probenpräparation einen Einfluß auf die Messungen von T_1 hat, wurden bei der Standard-Meßfrequenz von 15,00 MHz vier unterschiedlich behandelte Proben von getrocknetem, undotiertem KBr, zunächst in Pulverform ohne weitere Vorbehandlung, dann als Schmelzkörper, die eine unterschiedliche Anzahl von Herstellungsschritten durchlaufen haben, gemessen. Die Frequenzabhängigkeit von T_1 wurde nur an einem Schmelzkörper geprüft. Zur besseren Übersicht ist in der nachfolgenden Tabelle 6.1. das durchgeführte Meßprogramm mit Angabe der Probennummer, den in den Abbildungen verwendeten Symbolen, die Meßfrequenz und die Herstellungsart zusammengefaßt.

Nr.	Symbol	Herstellungsart	Meßfrequenz (MHz)
516	○	unbehandeltes Pulver	15,00
539	▼	1 x geschmolzen	15,00
525	□	3 x geschmolzen	15,00
548	●	6 x geschmolzen	15,00
535	◐	2 x geschmolzen	59,75

Tab. 6.1.: Meßprogramm KBr (rein)

In allen Fällen ließ sich T_1 aus einem Zeitgesetz erster Ordnung (Gleichung 4.3.1.) bestimmen. Die Ergebnisse sind in den Abbildungen 6.1. bis 6.4. dargestellt.

Bei einer Temperatur von 20°C und einer Frequenz von 15,00 MHz beträgt T_1 98 ± 5 ms und nimmt mit steigender Temperatur stetig bis auf $4,0 \pm 0,5$ ms bei 720°C ab (Abb.6.1.). Entsprechend steigt die Relaxationsrate $1/T_1$ von $10,5 \pm 0,5$ s⁻¹ bei 20 °C auf 250 ± 20 s⁻¹ bei 720°C (Abb. 6.2.). Die unterschiedliche Probenherstellung hat auf die Relaxationszeit nur einen sehr kleinen Einfluß, der erst oberhalb einer Temperatur von 600°C erkennbar wird. Die mit der Zahl der Schmelzvorgänge ansteigende Relaxationsrate ist damit zu erklären, daß bei der großen Anzahl der Umfüll-, Mörser- und Schmelzprozesse eine kleine Menge von Fremdionen, - vermutlich Natriumionen -, in die Substanz gelangt ist und einen Diffusionsbeitrag zu T_1 leistet. Dieser Anstieg der Relaxationsrate ist aber, wie noch gezeigt wird, im Vergleich zu dem, der durch die in dieser Arbeit untersuchten Dotierungen hervorgerufen wird, vernachlässigbar.

Bis zu einer Temperatur von 500°C hängt T_1 nicht von der Meßfrequenz ab (Abb. 6.3.). Oberhalb dieser Temperatur ist die Forderung aus Gleichung (3.3.11 b) erfüllt, nach der das Verhältnis der diffusionsbedingten Anteile der Relaxationsraten $(1/T_1)_d$ für verschiedene Resonanzfrequenzen ω_1, ω_2 umgekehrt proportional zum Quadrat derselben sein muß:

$$\frac{(1/T_1)_d(\omega_1)}{(1/T_1)_d(\omega_2)} = \frac{\omega_2^2}{\omega_1^2} = 15,86 \quad (6.1.1.)$$

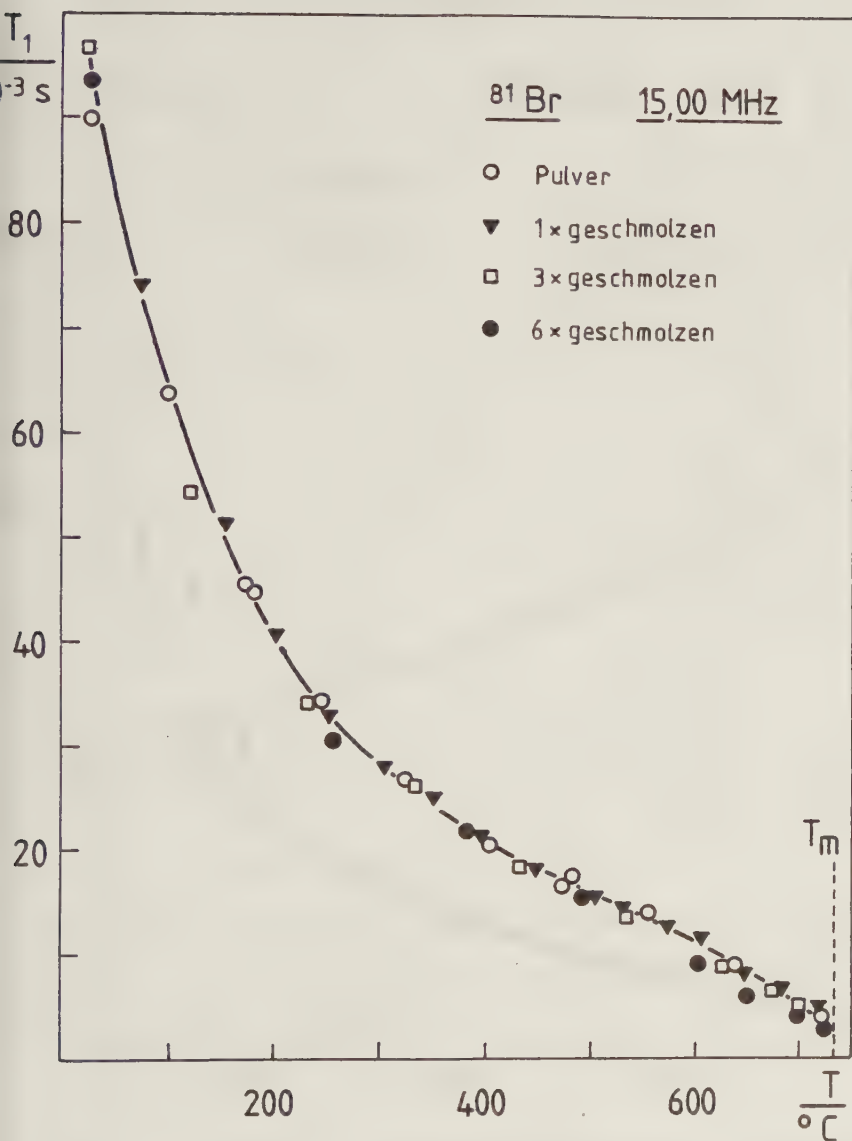


Abb. 6.1.: Spin-Gitter-Relaxationszeit T_1 von ^{81}Br in reinem KBr in Abhängigkeit von der Temperatur T bei 15,00 MHz

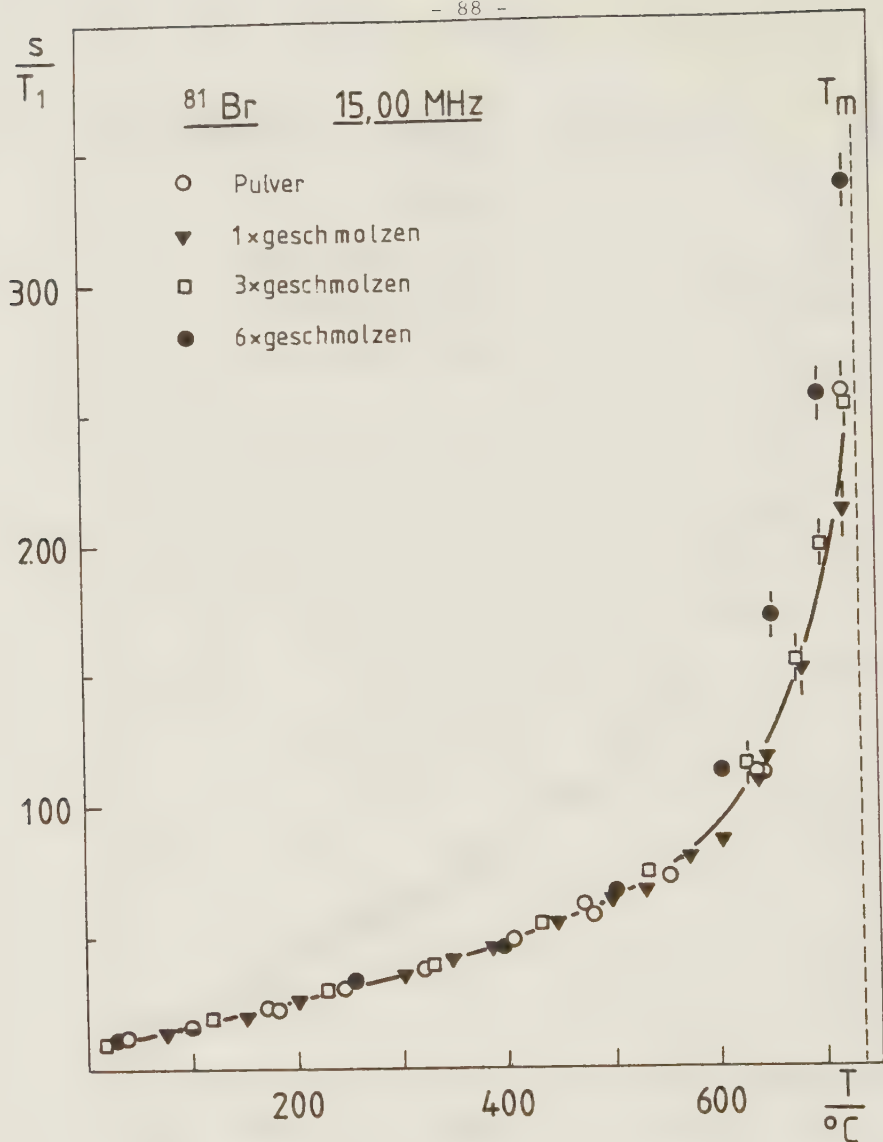


Abb. 6.2.: Spin-Gitter-Relaxationsrate $1/T_1$ von ^{81}Br in reinem KBr in Abhängigkeit von der Temperatur T bei 15,00 MHz

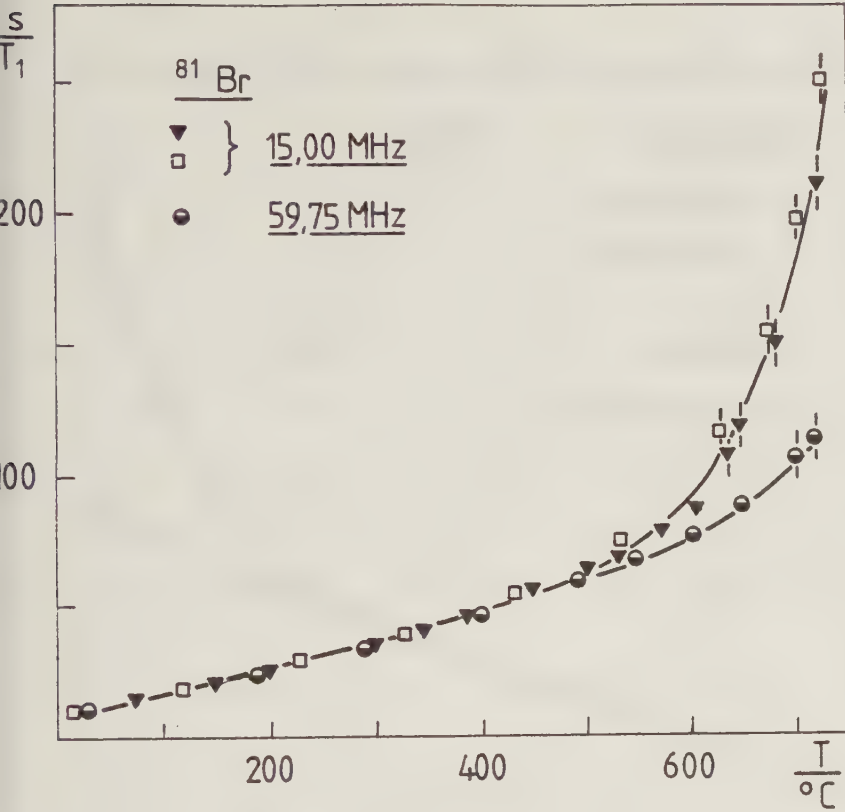


Abb. 6.3.: Temperaturabhängigkeit der Spin-Gitter-Relaxationsrate $1/T_1$ von ^{81}Br in reinem KBr bei unterschiedlichen Meßfrequenzen

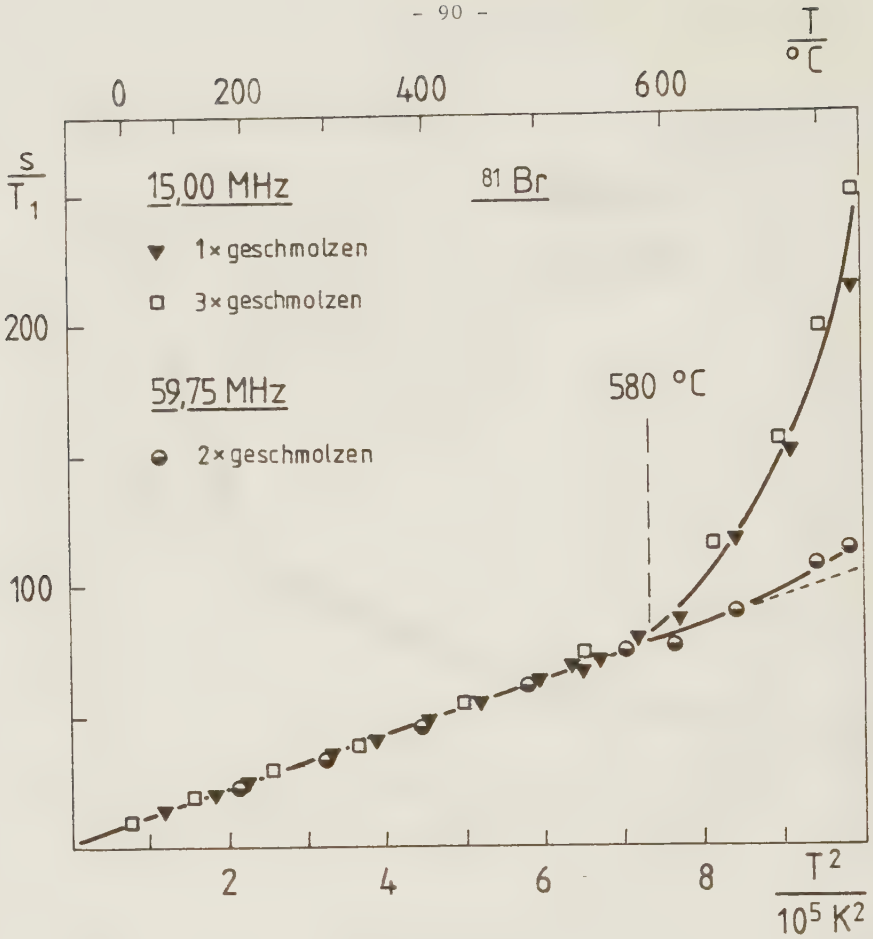


Abb. 6.4.: T^2 -Abhängigkeit der Spin-Gitter-Relaxationsrate $1/T_1$ von ^{81}Br in reinem KBr bei unterschiedlichen Meßfrequenzen

Das experimentell bestimmte Verhältnis kann anhand der Abbildung 6.4. bei 720°C ($T^2 = 9,9 \cdot 10^5 \text{K}^2$) gut abgeschätzt werden, da der Gitterschwingungsanteil der Relaxationsrate in Form einer gestrichelten Linie bis zum Schmelzpunkt von KBr extrapoliert wurde. Es ergibt sich ein Wert von 13,8, der in guter Übereinstimmung mit der Forderung aus Gleichung (6.1.1.) steht.

Die angesprochene Extrapolation des Gitterschwingungsanteils setzt bereits die Gültigkeit der von Kranendonk postulierten T^2 -Abhängigkeit von $(1/T_1)_g$ gemäß der Beziehung (3.2.38.) voraus. Die Meßdaten beweisen, daß $1/T_1$ bis zu einer Temperatur von 580°C strikt linear zu T^2 ansteigt. Damit läßt sich der Gitterschwingungsanteil $(1/T_1)_g$ von ^{81}Br in KBr in der folgenden Weise darstellen:

$$(1/T_1)_g(^{81}\text{Br}, \text{KBr}) = (1,4 \pm 0,8) + (1,05 \pm 0,05) 10^{-4} \cdot T^2 \text{ (s}^{-1}\text{)} \quad (6.1.2.a)$$

Diese Ergebnisse stehen in Einklang mit denen von Grünendahl (29) und Phan Thanh Liem (69). Wikner et al. (83) haben die Spin-Gitter-Relaxationszeit von ^{81}Br in KBr im Temperaturbereich von -78 bis +25°C gemessen und ebenfalls eine T^2 -Abhängigkeit von $1/T_1$ nach Kranendonk gefunden. Für 25°C geben diese Autoren eine Spin-Gitter-Relaxationszeit von 103 ms an, eigene Messungen ergaben 95 ± 5 ms. Aus ihren, - allerdings nur drei Meßwerten -, errechnet sich der Gitterschwingungsanteil zu:

$$(1/T_1)_g(^{81}\text{Br}, \text{KBr}) = 0,4 + 1,06 \cdot 10^{-4} \cdot T^2 \text{ (s}^{-1}\text{)} \quad (6.1.2.b)$$

Dies ist eine sehr gute Übereinstimmung mit den Meßergebnissen dieser Arbeit.

6.1.2. Spin-Gitter-Relaxation in dotiertem KBr

6.1.2.1. Dotierung mit CuBr

Die Cu^+ -Bewegung in KBr wurde durch Messung von T_1 an vier CuBr-dotierten Proben bei zwei Meßfrequenzen verfolgt. In Tabelle 6.2. ist das durchgeführte Meßprogramm zusammengestellt.

Nr.	Symbol	CuBr-Dotierung	Meßfrequenz
574	▲	135 ppm	59,75 MHz
573	▲	140 ppm	15,00 MHz
554	◇	72 ppm	15,00 MHz
555	■	20 ppm	15,00 MHz
556	▽	9 ppm	15,00 MHz

Tab. 6.2.: Meßprogramm KBr + CuBr

Bei allen Messungen durchlief die Relaxationsrate $1/T_1$ in Abhängigkeit von der Temperatur T ein Maximum, das durch die Cu^+ -Bewegung verursacht wird. Der Magnetisierungsverlauf folgte ausnahmslos auf der Tieftemperaturseite bis etwa zur Temperatur T^* am Relaxationsmaximum einem doppelt-exponentiellen Zeitgesetz (Gleichung (4.3.4.)). Die Verhältnisse der exponentiellen Vorfaktoren $c_1 : c_2$ änderten sich in Abhängigkeit von der Temperatur und betrugen am Fuße der Tieftemperaturseite etwa 1 : 4 und strebten zum Relaxationsmaximum einem Verhältnis 1 : 1

entgegen, ein Indiz dafür, daß im Resonanzexperiment am ^{81}Br -Kern nur die Zentrallinie beobachtet wird (Abschnitt 3.2.2.1.).

Die Ergebnisse der Spin-Gitter-Relaxationsmessungen sind der Abbildung 6.5. zu entnehmen. Es fällt auf, daß die T_1 -Werte der höchstdotierten KBr-Probe (140 ppm CuBr) am Maximum stark streuen. Dies hat zwei Gründe. Einmal ist die apparative Grenze der Meßmöglichkeit von T_1 bei etwa 0,25 bis 0,30 ms - entsprechend einem $1/T_1$ von 3000 bis 4000 s^{-1} - erreicht. Zum zweiten fiel bei der T_1 -Messung dieser Probe auf, daß das Resonanzsignal kleiner war als bei der Messung geringerer Dotierungskonzentrationen. Das Signal-Rausch-Verhältnis betrug am Relaxationsmaximum bei 15,00 MHz nur noch etwa 2 : 1. Diese Beobachtung kann so gedeutet werden, daß die Quadrupolstörung bei CuBr-Dotierungen von mehr als 100 ppm so groß wird, daß diese von einer Störung erster Ordnung in eine Störung zweiter Ordnung übergeht und die Zentrallinie sich verbreitert.

Die Abbildung 6.5. enthält auch den Verlauf von $1/T_1$ in undotiertem KBr. Daraus ist ersichtlich, wie klein die Relaxationsraten der reinen Substanz im Vergleich zu denen der dotierten Proben im Bereich von T^* sind. Die präparationsbedingten Unterschiede von $1/T_1$ in undotiertem KBr, die, im Abschnitt 6.1.1. diskutiert wurden, sind bei diesem Vergleich verschwindend gering. Zur Errechnung der reduzierten Relaxationsrate $\Delta(1/T_1)$ werden daher die $1/T_1$ -Werte der reinen Substanz zugrunde gelegt, die in der Abbildung 6.2. durch die verbindende Linie repräsentiert werden.

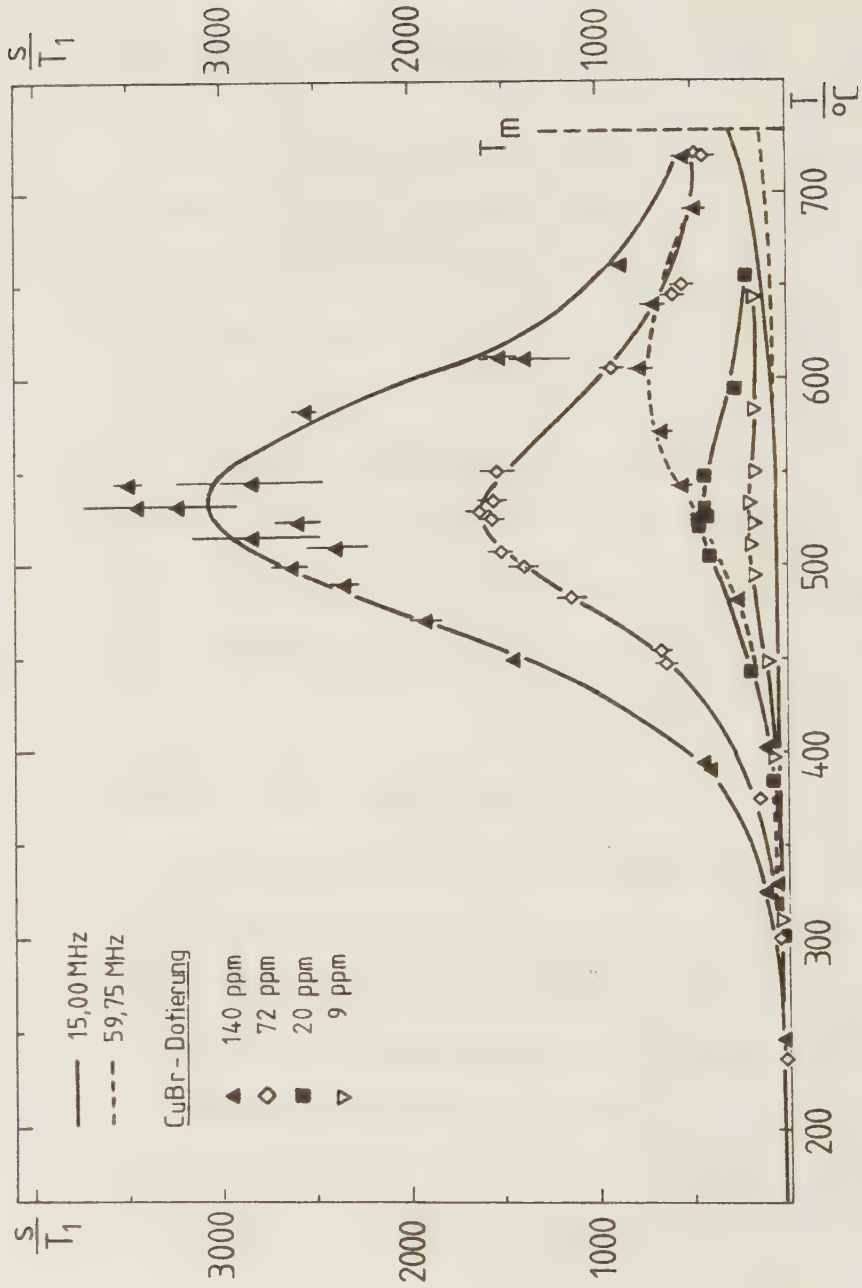


Abb. 6.5.: Spin-Gitter-Relaxationsrate $1/T_1$ von ^{81}Br in CuBr-dotiertem KBr in Abhängigkeit von der Temperatur T

Die reduzierten Relaxationsraten sind in der Abbildung 6.6. in Abhängigkeit von der Temperatur aufgetragen. Sie sind durch Kurven verbunden, die den rechnerisch angepaßten Verlauf von $\Delta(1/T_1)$ in Abhängigkeit von T widerspiegeln, wie er sich aus der Spektraldichte nach Torrey ($l = a_0/\sqrt{2}$ und $k = 0,4824$; siehe Abschnitt 4.3.2.) ergibt. Die Übereinstimmung zwischen dem theoretischen und dem experimentell ermittelten Relaxationsverlauf ist sehr gut. Dies gilt auch für das einfache Modell der Spektraldichte nach BPP, da der Unterschied zwischen beiden Spektraldichten für ein kubisch-flächenzentriertes Ionengitter mit $l = a_0/\sqrt{2}$ und $k = 0,4824$ sehr gering ist (55).

Der Abbildung 6.6. ist zu entnehmen, daß $\Delta(1/T_1)$ bei der Resonanzfrequenz von 15,00 MHz ein Maximum bei $T^* = 526 \pm 5^\circ\text{C}$ durchläuft, das sich bei Erhöhung der Frequenz auf 59,75 MHz um 76° auf $T^* = 602 \pm 5^\circ\text{C}$ verschiebt. Aus dieser frequenzabhängigen Verschiebung der Maxima kann die Aktivierungsenergie E_a für den Cu^+ -Sprung aufgrund der Gleichung (4.3.12.) abgeschätzt werden:

$$E_a = k \cdot \frac{T^*(\omega_1) \cdot T^*(\omega_2)}{\Delta T} \ln \frac{\omega_1}{\omega_2} \quad (6.1.3.)$$

k ist die Boltzmannkonstante, $T^*(\omega_i)$ die Temperatur am Maximum bei der Frequenz ω_i ($i = 1, 2$); ΔT die Differenz von $T^*(\omega_i)$.

Man erhält:

$$E_a (\text{Cu}^+ \text{ in KBr}) = 1,10 \pm 0,15 \text{ eV} \quad (6.1.4.)$$

Die reduzierten Relaxationsraten $\Delta(1/T_1)^*$ am Maximum sollten nach Becker (17) bei gleicher Dotierungskonzentration umgekehrt proportional zur Resonanzfrequenz sein. Dann muß gelten:

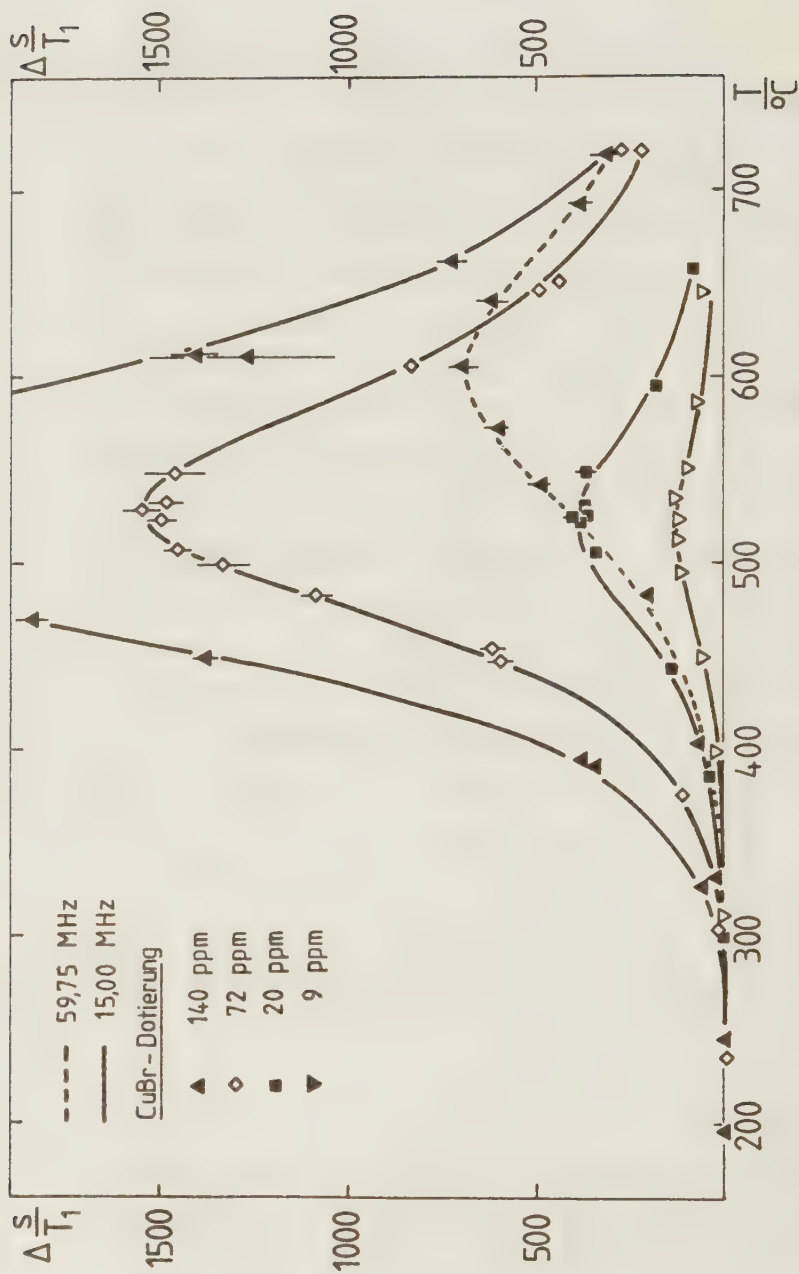


Abb. 6.6.: Reduzierte Spin-Gitter-Relaxationsrate $\Delta(1/T_1)$ von ^{81}Br in CuBr-dotiertem KBr in Abhängigkeit von der Temperatur T

$$\frac{\Delta(1/T_1) * (\omega_1)}{\Delta(1/T_1) * (\omega_2)} = \frac{\omega_2}{\omega_1} = 4,0 \quad (6.1.5.)$$

Anhand der höchsten CuBr-Dotierung wurde diese Forderung nachgeprüft. Es ergab sich bei 15,00 MHz $\Delta(1/T_1) * = 3012 \text{ s}^{-1}$ und bei 59,75 MHz $\Delta(1/T_1) * = 676 \text{ s}^{-1}$. Laut AAS-Analysen waren die Cu-Gehalte der beiden Proben aber nicht genau gleich, sie betrugen 140 ppm (15,00 MHz) und 135 ppm (59,75 MHz). Daher mußte die reduzierte Relaxationsrate der 15,00 MHz-Messung auf den Cu-Gehalt von 135 ppm korrigiert werden, um die Ergebnisse der Relaxationsmessungen vergleichen zu können. Die Korrektur ergab für 15,00 MHz $\Delta(1/T_1) * = 2904 \text{ s}^{-1}$. Damit folgt:

$$\frac{\Delta(1/T_1) * (15,00 \text{ MHz})}{\Delta(1/T_1) * (59,75 \text{ MHz})} = \frac{2904}{676} = 4,3 \quad (6.1.6.)$$

Dies ist eine zufriedenstellende Übereinstimmung von Theorie und Experiment.

Ein wichtiges Ergebnis dieser Messungen ist der Befund, daß die Höhe des Relaxationsmaximums $\Delta(1/T_1) *$ strikt linear von der CuBr-Dotierungskonzentration x_f abhängt. In Tabelle 6.3. sind die $\Delta(1/T_1) *$ -Werte mit den zugehörigen Dotierungskonzentrationen zusammengestellt.

Dieser linearer Zusammenhang läßt sich durch die folgende Geradengleichung zusammenfassen (Korrelationskoeffizient $r = 0,99997$)

$$\Delta(1/T_1) * = -69,1 + 22,05 \cdot x_f \quad (6.1.7.)$$

Proben-Nr.	Symbol	$\Delta(1/T_1)^*(s^{-1})$	x_f (ppm)
573	▲	3010 ± 300	140 ± 6
554	◇	1530 ± 100	72 ± 3
555	■	375 ± 70	20 ± 1
556	▽	120 ± 30	9 ± 1

Tab. 6.3.: Höhe der Relaxationsmaxima $\Delta(1/T_f)^*$ in KBr
und CuBr-Dotierungskonzentration x_f

Im Abschnitt 6.1.3. wird dieses Ergebnis noch ausführlich im Vergleich mit anderen Dotierungen diskutiert.

Mit Hilfe der Spektraldichte nach Torrey und unter Annahme eines Cu^+ -Sprungs von einem Kationengitterplatz auf einen nächsten Nachbarplatz ($l = a_0\sqrt{2}$) läßt sich in Abhängigkeit von der Temperatur die Korrelationszeit τ_f des Gitterfehlers bestimmen. Diese besteht im allgemeinen aus dem Anteil des Fremdions und dem des Meßkernes; im vorliegenden Fall gilt:

$$1/\tau_f = \nu(Cu^+) + \nu(Br^-) \quad (6.1.8.)$$

Da aber im KBr das Br^- -Ion sehr viel langsamer wandert als das Cu^+ -Ion, wie Tracer-Messungen von Dawson und Barr (84) sowie Laurent und Bénard (85) belegen, kann $\nu(Br^-)$ in Gleichung (6.1.8.) vernachlässigt werden. Dann erhält man unmittelbar aus den T_1 -Messungen die Sprungfrequenz des Cu^+ -Ions.

$$\nu(Cu^+) = 1/\tau_f \quad (6.1.9.)$$

In Abbildung 6.7. sind die Sprungfrequenzen in logarithmischer Auftragung in Abhängigkeit vom Kehrwert der Temperatur dargestellt. Unabhängig von der Dotierungskonzentration und der Meßfrequenz ergibt sich auch hier ein linearer Zusammenhang. Die Cu^+ -Bewegung wird daher gemäß Gleichung (4.3.12.) mit einer einzigen Aktivierungsenergie $E_a(\text{Cu}^+) = 0,99 \pm 0,06 \text{ eV}$

$$\nu(\text{Cu}^+, \text{KBr}) = 3,5 \cdot 10^{14} \cdot \exp \left[- \frac{(0,99 \pm 0,06) \text{ eV}}{kT} \right] (\text{s}^{-1})$$

(6.1.10.)

beschrieben. Diese Aktivierungsenergie stimmt gut mit der überein, die schon aus der frequenzabhängigen Maximumverschiebung abgeschätzt wurde (6.1.4.) und ebenso mit der, die Grünendahl (29) aufgrund von T_1 -Messungen bestimmt hat.

6.1.2.2. Dotierung mit AgBr

Der Einfluß von AgBr-Dotierungen auf die Spin-Gitter-Relaxationszeit des ^{81}Br -Kerns im KBr wurde anhand folgender Proben (Tab. 6.4.) untersucht:

Nr.	Symbol	AgBr-Dotierung	Meßfrequenz
513	◆	100 ppm	15,00 MHz
524	○	80 ppm	15,00 MHz
526	▲	27 ppm	15,00 MHz
544	□	12 ppm	15,00 MHz
545	▼	6 ppm	15,00 MHz

Tab. 6.4.: Meßprogramm KBr + AgBr

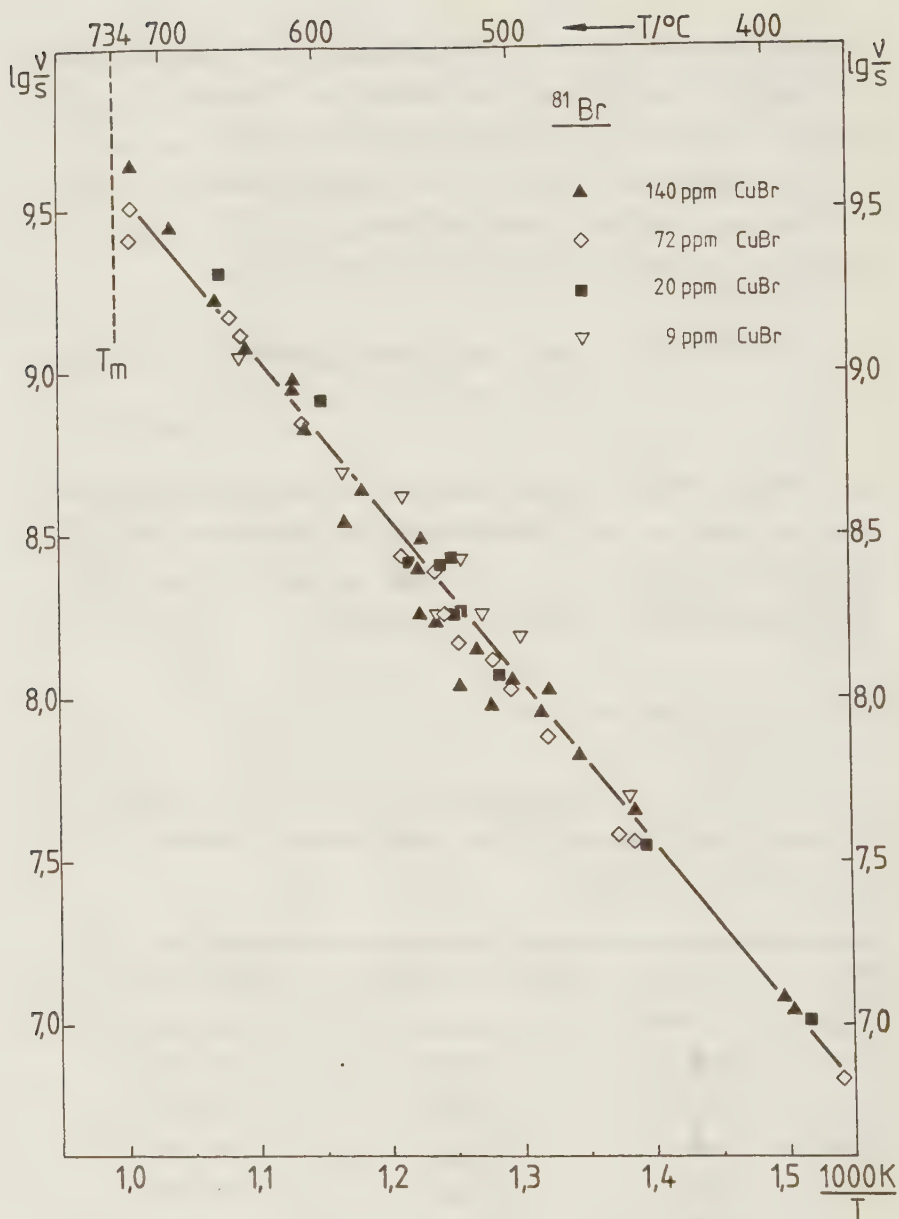


Abb. 6.7.: Sprungfrequenzen $\nu(\text{Cu}^+)$ in KBr in
Abhängigkeit von der Temperatur T

Die Ergebnisse der T_1 -Messungen zeigt Abbildung 6.8.. Es fällt sofort auf, daß sich das Relaxationsverhalten des ^{81}Br -Kerns in AgBr-dotiertem KBr komplizierter darstellt als in den CuBr-dotierten Proben. Bereits 100 ppm AgBr verkürzen oberhalb von 600°C T_1 so stark, daß das Relaxationsmaximum aus apparativen Gründen nicht mehr zu erfassen ist. Bei kleineren AgBr-Konzentrationen ist zwar ein Maximum nachzuweisen, T^* ist aber von der Dotierungskonzentration abhängig. Auffallend war, daß der Magnetisierungsverlauf bei allen Messungen noch über das Relaxationsmaximum hinaus bis 720°C einem doppeltexponentiellen Zeitgesetz folgte. Das Verhältnis der Vorfaktoren hing ebenfalls von der Dotierungskonzentration ab. Die kleinste Dotierung von 6 ppm AgBr ergab bei 700°C ein Vorfaktorenverhältnis von 1:4, bei der mit 12 ppm dotierten Probe betrug dieses 1:2, erst ab 27 ppm AgBr wurde ein Verhältnis von 1:1 gefunden.

Zur Bestimmung der reduzierten Relaxationsrate $\Delta(1/T_1)$ wurde wegen der sehr niedrigen Dotierungskonzentration und der damit verbundenen großen Zahl der Verdünnungsschnitte (siehe Abb. 5.5.) die Relaxationsrate der undotierten KBr-Probe 548 (Abb. 6.2.) zugrunde gelegt.

Der Abbildung 6.9. ist zu entnehmen, daß AgBr-Konzentrationen von 80 und 27 ppm ein Relaxationsmaximum bei $T^* = 667 \pm 5^\circ\text{C}$ verursachen, kleinere Dotierung von 12 und 6 ppm bewirken ein Maximum bei $T^* = 706 \pm 10^\circ\text{C}$, das nur 18° unter dem Schmelzpunkt von KBr liegt und deshalb nur angedeutet zu erfassen ist. Dennoch ergab die Anpassung der Spektraldichte nach Torrey mit $1 = a_0/\sqrt{2}$ eine gute Übereinstimmung mit den Meßdaten.

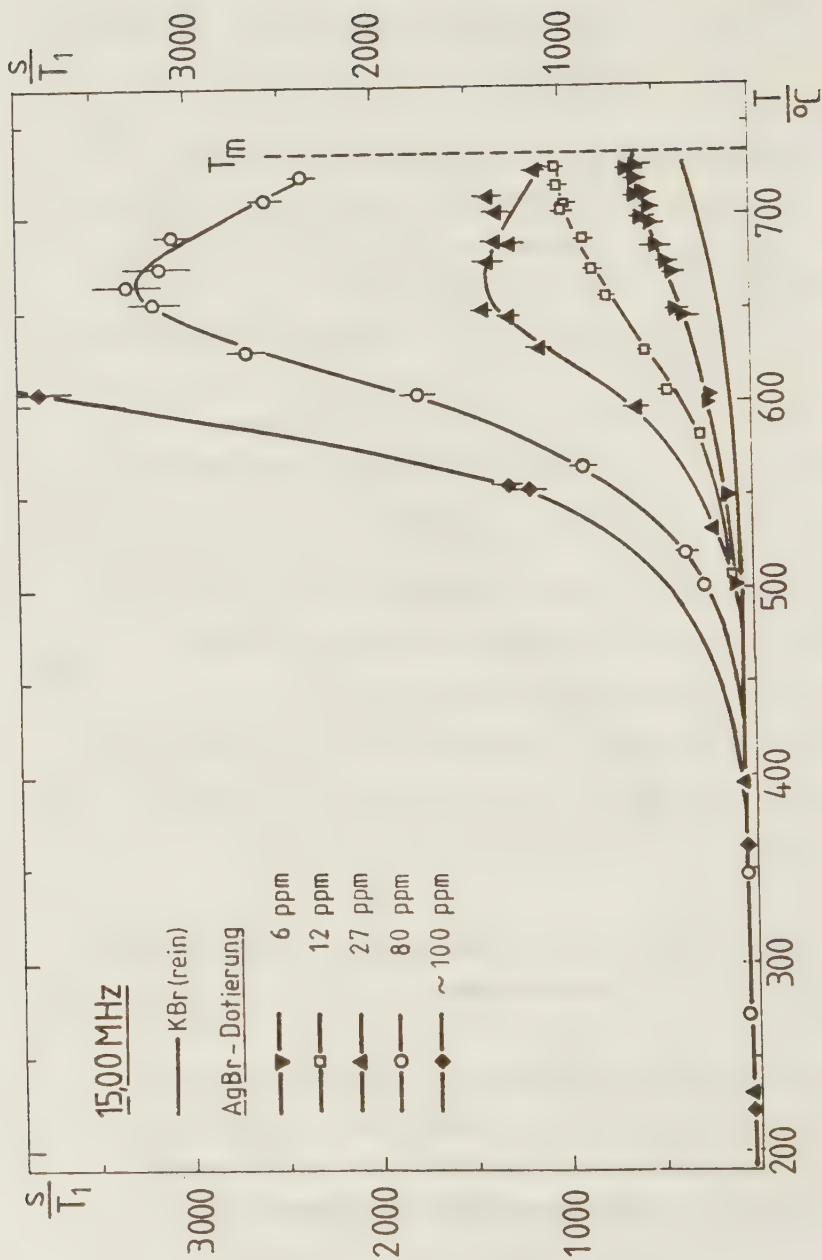


Abb. 6.8.: Spin-Gitter-Relaxationsrate $1/T_1$ von ^{81}Br in AgBr-dotiertem KBr in Abhängigkeit von der Temperatur T

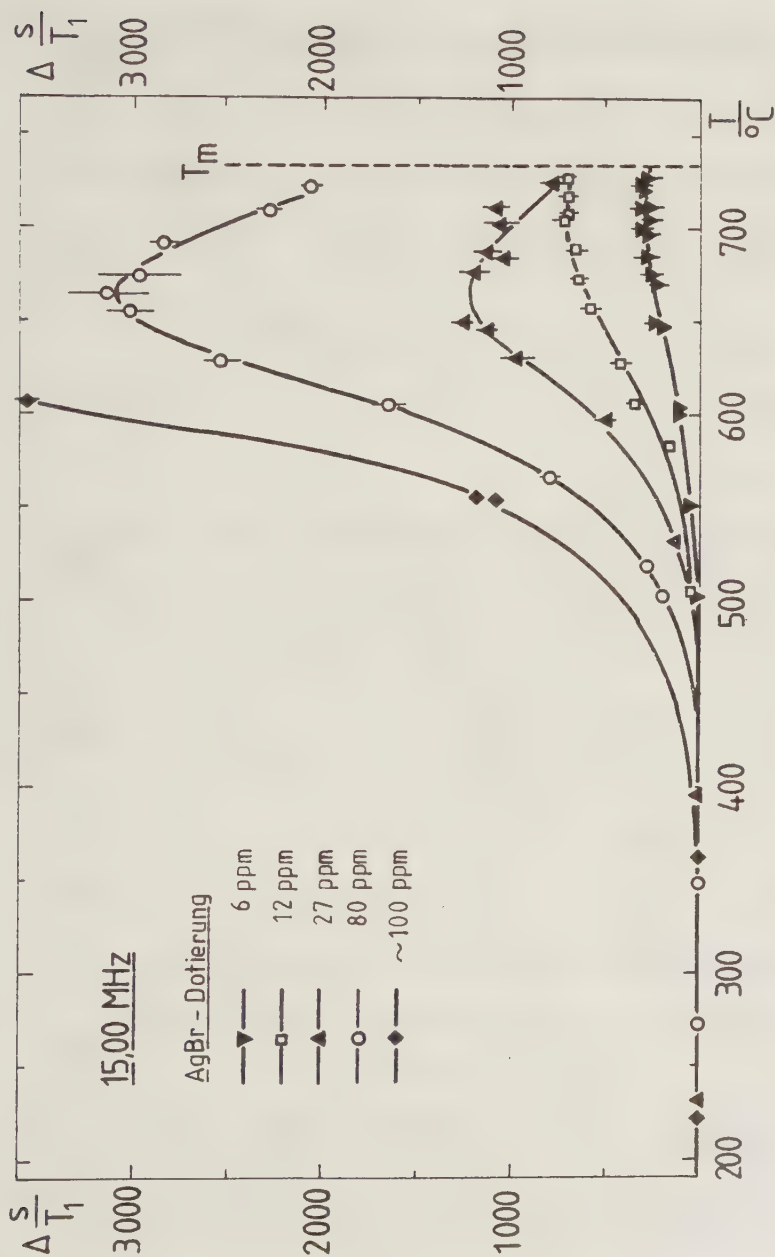


Abb. 6.9.: Reduzierte Spin-Gitter-Relaxationsrate $\Delta(1/T_1)$ von ^{81}Br in AgBr-dotiertem KBr in Abhängigkeit von der Temperatur T

Die Sprungfrequenzen der Ag^+ -Ionen wurden wegen der Genauigkeit der Anpassung nur aus den T_1 -Daten der höher dotierten Proben (80 und 27 ppm AgBr) bestimmt. Wie im Falle des CuBr-dotierten KBr ließ sich auch hier die Temperaturabhängigkeit der Ag^+ -Sprungfrequenz (Abb. 6.10.) mit einer einzigen Aktivierungsenergie $E_a(\text{Ag}^+) = 1,40 \pm 0,05 \text{ eV}$

$$\nu(\text{Ag}^+, \text{KBr}) = 5,8 \cdot 10^{15} \cdot \exp \left[\frac{-(1,40 \pm 0,05 \text{ eV})}{kT} \right] (\text{s}^{-1}) \quad (6.1.11.)$$

beschreiben.

Die Abhängigkeit der Größe $\Delta(1/T_1)^*$ von der Dotierungskonzentration x_f ist nur in erster Näherung linear. Die $\Delta(1/T_1)^*$ -Werte sind der Tabelle 6.5. zu entnehmen.

Nr.	Symbol	$\Delta(1/T_1)^* (\text{s}^{-1})$	$x_f (\text{ppm})$
524	○	3090 ± 200	80 ± 6
526	▲	1220 ± 100	27 ± 2
544	□	710 ± 70	12 ± 1
545	▼	285 ± 40	6 ± 1

Tab. 6.5.: Höhe der Relaxationsmaxima $\Delta(1/T_1)^*$ in KBr und AgBr-Dotierungskonzentration x_f

Ein Vergleich mit den CuBr-Dotierungen zeigt, daß Ag^+ -Ionen eine etwa doppelt so große Relaxationsrate hervorrufen wie eine gleiche Anzahl von Cu^+ -Ionen. (siehe auch Abschnitt 6.1.3.)

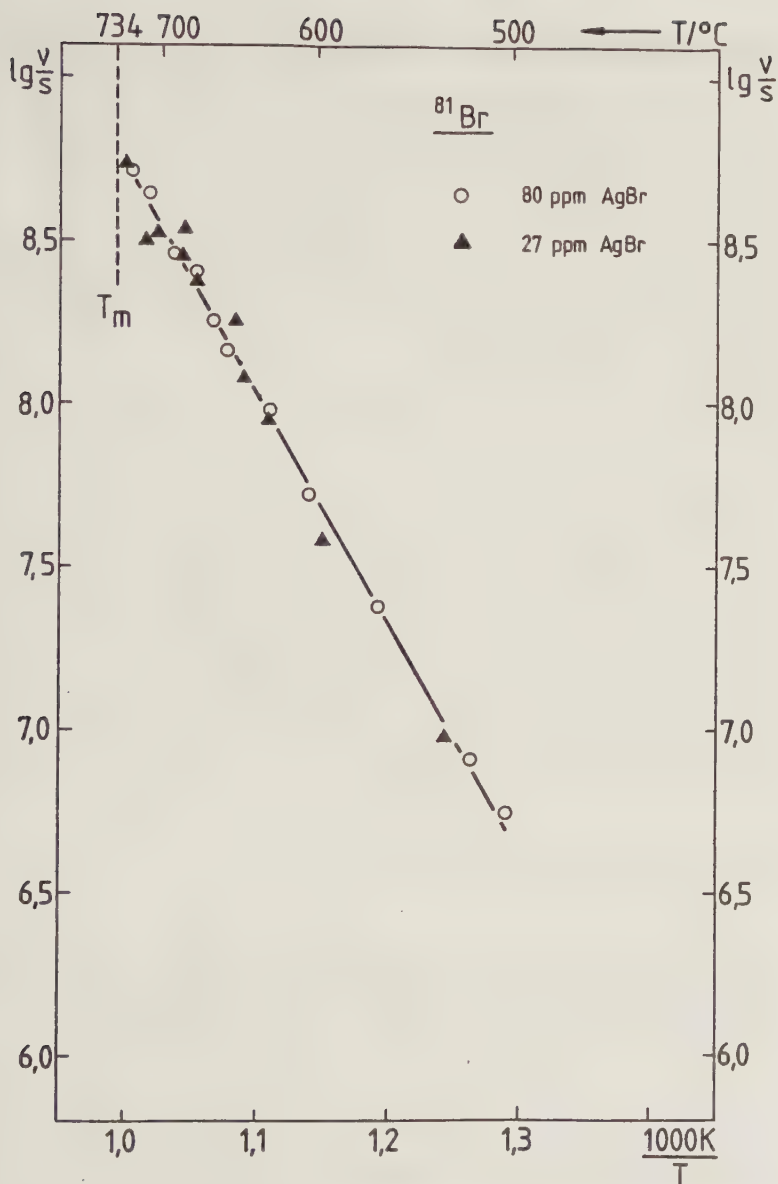


Abb. 6.10.: Temperaturabhängigkeit der Ag^+ -Sprungfrequenz $\nu(\text{Ag}^+)$ in KBr

Um das Relaxationsmaximum bei tieferen Temperaturen vollständiger erfassen und gleichzeitig die Frequenzabhängigkeit von T_1 prüfen zu können, wurde versucht, T_1 bei einer Frequenz von 10,0 MHz zu messen. Dies scheiterte jedoch einmal an dem zu schlecht werdenden Signal-Rausch-Verhältnis von kleiner als 2:1, das eine Signalabstimmung unmöglich machte, zum anderen lagen die Impulsdauern in der gleichen Größenordnung wie die Spin-Gitter-Relaxationszeit.

6.1.2.3. Dotierung mit TlBr

Die Frage, ob auch die Wanderung von Tl^+ -Ionen in KBr durch Messung von T_1 am ^{81}Br -Kern verfolgt werden kann, wurde eine mit 500 ppm TlBr dotierte KBr-Probe untersucht. Es war jedoch nicht der geringste Einfluß der Tl^+ -Dotierung festzustellen. Die gemessenen T_1 -Werte waren über den gesamten Temperaturbereich von 100 bis 700°C identisch mit denen der reinen KBr-Proben (siehe Abb. 6.11.).

6.1.2.4. Dotierung mit SrBr_2

Dotiert man einen Alkalihalogenidkristall mit zweiwertigen Fremdionen, so kann man erwarten, daß das Me^{2+} -Ion substitutionell auf K^+ -Gitterplätzen eingebaut wird und gleichzeitig aus Elektroneutralitätsgründen im Kationengitter eine Leerstelle entsteht. Damit existieren zwei Arten von Gitterfehlern im Kristall, das Fremdion und die Leerstelle. Ob die Bewegung beider Fehler gleichzeitig mit Hilfe von T_1 -Messungen zu beobachten ist, sollte folgende Meßreihe klären (Tab. 6.6.).

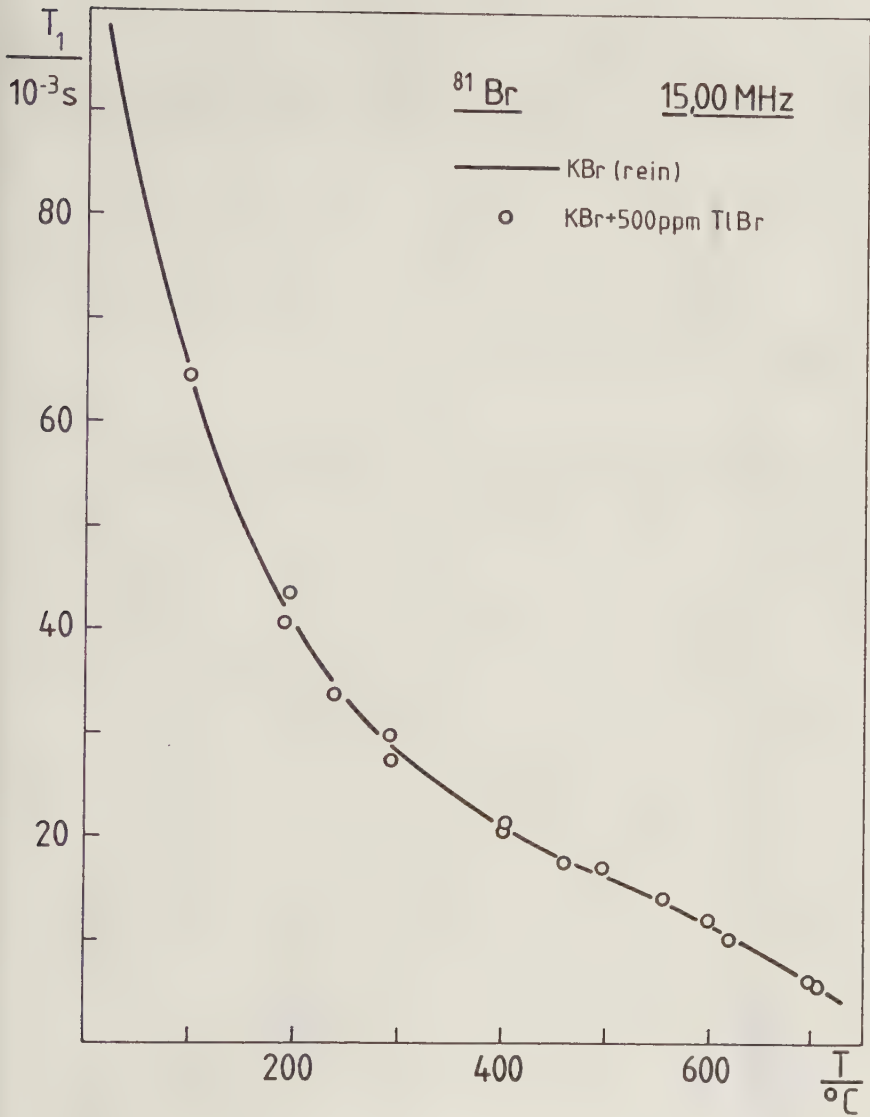


Abb. 6.11.: Spin-Gitter-Relaxationszeit T_1 von ^{81}Br in TlBr-dotiertem KBr in Abhängigkeit von der Temperatur T

Nr.	Symbol	SrBr ₂ -Dotierung	Meßfrequenz
598	●	2170 ppm	15,00 MHz
604	▼	129 ppm	15,00 MHz
499	■	16 ppm	15,00 MHz

Tab. 6.6.: Meßprogramm KBr + SrBr₂

In den Abbildungen 6.12. und 6.13. sind die Ergebnisse dargestellt. Die kleinste Dotierung von 16 ppm SrBr₂ verursacht bei der Temperatur von $T^* = 266 \pm 5^\circ\text{C}$ ein vergleichsweise kleines Relaxationsmaximum mit $\Delta(1/T_1)^* = 93 \pm 7 \text{ s}^{-1}$, das der Bewegung der freien Leerstellen zuzuordnen ist. Zu höheren Temperaturen steigt die Relaxationsrate an; ein zweites Maximum, das auf die Bewegung der Sr²⁺-Ionen zurückzuführen ist, wird nicht beobachtet. Im Fall dieser niedrigen Dotierung folgte der Magnetisierungsverlauf einem einfach exponentiellen Zeitgesetz über den gesamten Temperaturbereich. Obwohl die reduzierte Relaxationsrate auf der Hochtemperaturseite des "Leerstellenmaximums" nicht ganz auf Null zurückging, war dieses Maximum noch hinreichend gut durch die Spektraldichte nach Torrey ($1 = a_0/\sqrt{2}$) anzupassen. Für die Sprungfrequenz der freien Leerstellen $\nu(V')$ ergibt sich mit einer Aktivierungsenergie $E_a(V') = 0,67 \pm 0,04 \text{ eV}$ die Beziehung:

$$\nu(V', \text{KBr}) = 3,1 \cdot 10^{14} \cdot \exp \left\{ \frac{-(0,67 \pm 0,04) \text{ eV}}{kT} \right\} (\text{s}^{-1})$$

(6.1.12.)

Dieser Zusammenhang ist in der Abbildung 6.14. graphisch dargestellt.

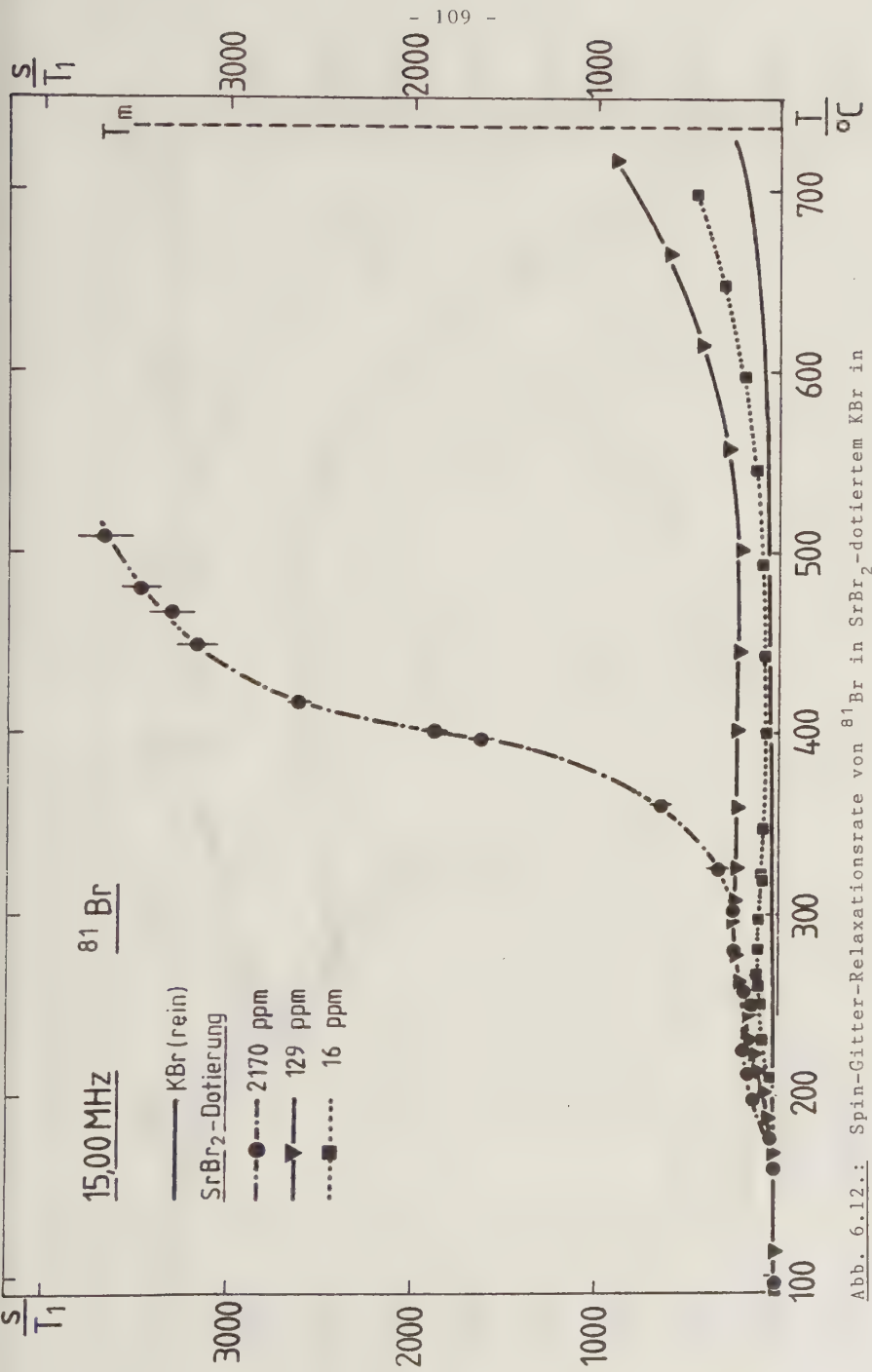


Abb. 6.12.: Spin-Gitter-Relaxationsrate von ^{81}Br in SrBr_2 -dotiertem KBr in

Abhängigkeit von der Temperatur T

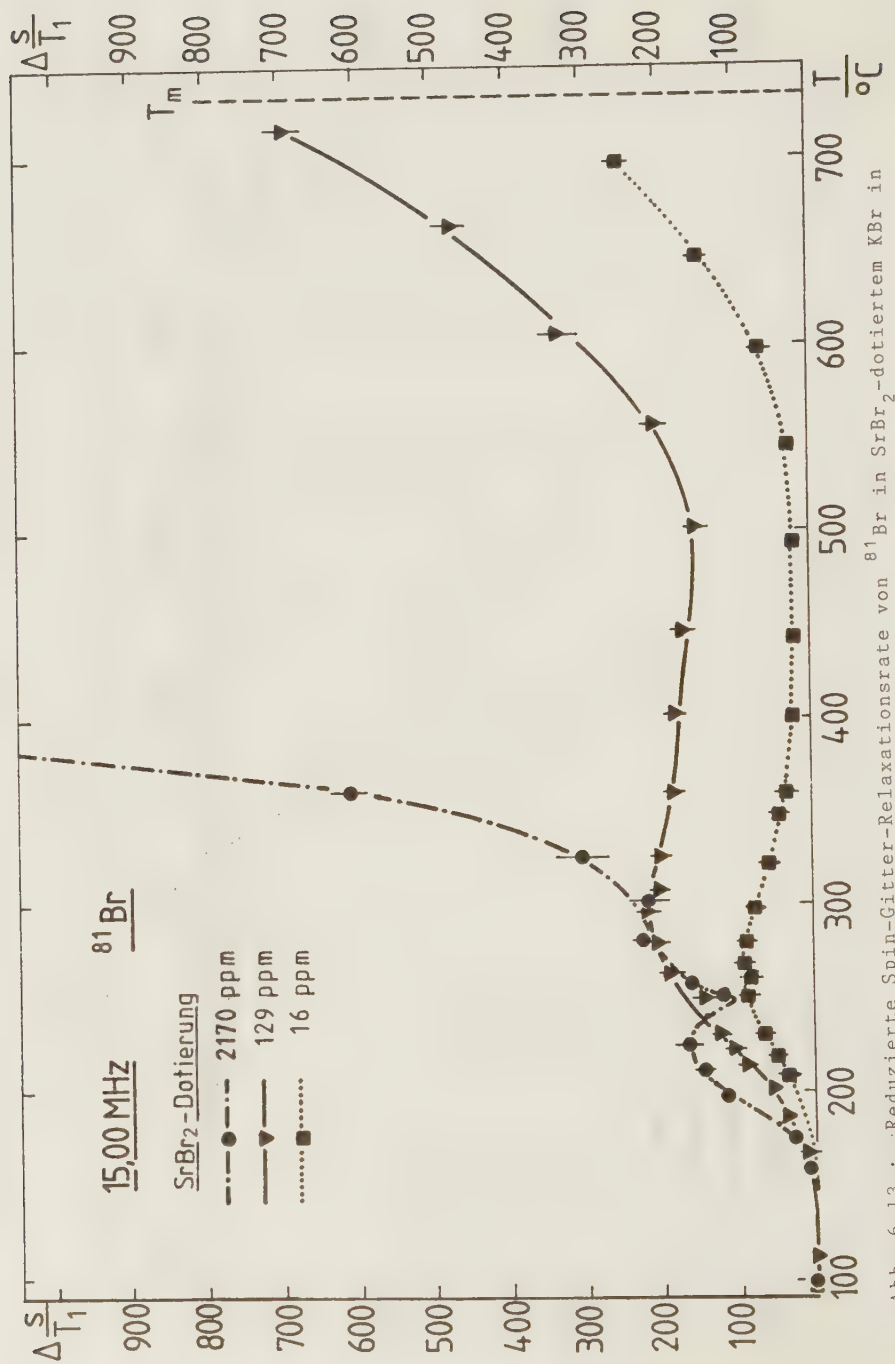


Abb. 6.13.: Reduzierte Spin-Gitter-Relaxationsrate von ^{81}Br in SrBr₂-dotiertem KBr in

Abhängigkeit von der Temperatur

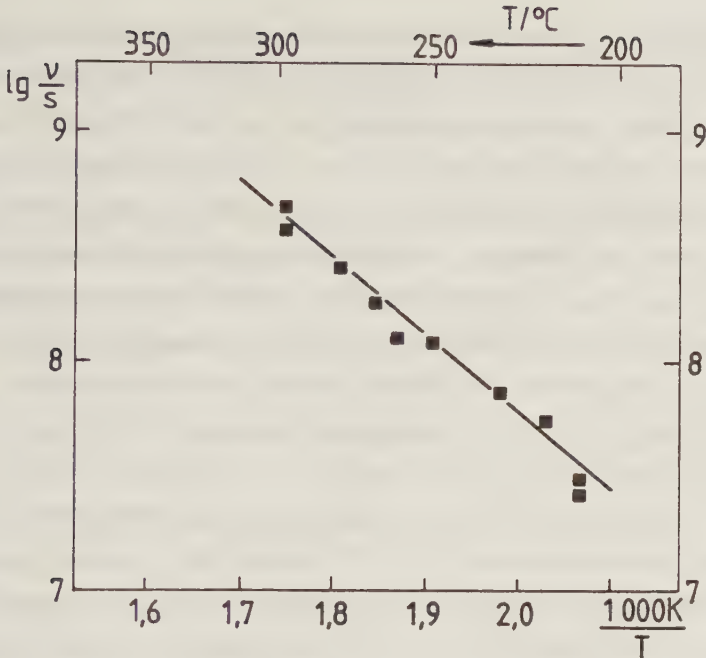


Abb. 6.14.: Sprungfrequenz der freien Leerstellen $v(V')$ in KBr in Abhängigkeit von der Temperatur

Die höhere Dotierung von 129 ppm SrBr_2 liefert ein ähnliches Ergebnis. Auch in diesem Fall ist ein Leerstellenmaximum bei $T^* = 296 \pm 5^\circ\text{C}$ zu erkennen, das aber bereits um 30° zu höherer Temperatur verschoben ist und dessen Höhe mit $\Delta(1/T_1)^* = 215 \pm 15 \text{ s}^{-1}$ auch nicht mehr näherungsweise proportional zur Dotierungskonzentration ist. Zum Schmelzpunkt hin steigt $\Delta(1/T_1)$ wiederum stark an, ohne jedoch auch hier ein zweites Maximum zu durchlaufen.

Der Relaxationsverlauf der mit 2170 ppm SrBr_2 dotierten KBr-Probe ist von starken Löslichkeitseffekten gekennzeichnet.

Das Überschreiten der Löslichkeitsgrenze bei der Dotierung macht sich im T_1 -Experiment dadurch bemerkbar, daß Wiederholungsmessungen bei einer konstanten Temperatur nach bestimmten Zeitintervallen von etwa zwei Stunden eine forlaufend größere oder kleinere Relaxationsrate ergeben, die erst nach längerer Zeit, - manchmal erst nach Tagen -, konstant bleibt. Ob die Relaxationsrate bei gegebener Temperatur zunächst kleiner oder größer wird, hängt von der Probenvorbehandlung ab. Im vorliegenden Fall wurden vor der NMR-Messung alle Proben bei 600°C eine Woche lang getempert und erst unmittelbar vor der Messung relativ schnell innerhalb einer halben Stunde abgekühlt. Da bei 600°C viel mehr SrBr_2 in KBr löslich ist als bei Raumtemperatur, wurde durch die schnelle Abkühlung das bei 600°C gelöste SrBr_2 "eingefroren". Die Entmischung im erkalteten Schmelzkörper läuft aber nur sehr langsam ab. Aus diesem Grund ergab die T_1 -Messung, die bei tiefen Temperaturen begonnen wurde, im Temperaturbereich bis zu 220°C zunächst relativ hohe Relaxationsraten wegen des großen SrBr_2 -Gehaltes. Oberhalb dieser Temperatur geht die Entmischung so schnell voran, daß sie im T_1 -Experiment durch Wiederholungsmessungen bei einer konstanten Temperatur von 250°C anhand der immer kleiner werdenden Relaxationsraten verfolgt werden kann. Ein solcher Vorgang verursachte bei der mit 2170 ppm SrBr_2 dotierten KBr-Probe das Minimum im Verlauf der Relaxationsrate bei 250°C.

Mißt man eine entmischte Probe zuerst bei hohen Temperaturen, erhält man zunächst einen kleinen $1/T_1$ -Wert, der im Laufe der Zeit größer wird, weil sich bei hohen Temperaturen wieder mehr SrBr_2 in das Kristallgitter einbaut.

Aus dem Relaxationsverlauf läßt sich abschätzen, daß die Löslichkeitsgrenze von SrBr_2 in KBr bei 250°C etwa bei 20 ppm liegt, ab 300°C aber mit der Relaxationsrate stark ansteigt. Oberhalb von 450°C wird T_1 so kurz, daß die apparative Grenze der Meßmöglichkeit erreicht ist. Es ist nicht auszuschließen, daß dieser starke Anstieg von $\Delta(1/T_1)$ oberhalb von 300°C die Tieftemperaturseite eines Relaxationsmaximums darstellt, das nur aufgrund apparativer Grenzen nicht vollständig zu erfassen war. Darauf wird noch in Abschnitt 6.1.4. im Zusammenhang mit Messungen der Linienbreite eingegangen.

6.1.2.5. Weitere Spin-Gitter-Relaxationsmessungen an KBr

Im Zusammenhang mit den bisher geschilderten selbst durchgeführten Messungen sind besonders die von Borgelt (31) stammenden T_1 -Messungen an LiBr-dotiertem KBr (ebenfalls am ^{81}Br -Kern bei 15,00 MHz) interessant. Borgelt fand, daß auch Li^+ -Ionen ein Relaxationsmaximum etwa 50° unterhalb des KBr-Schmelzpunktes bei $T^* = 683 \pm 5^\circ\text{C}$ verursachen. Dieses Maximum ist aber ähnlich wie das Leerstellenmaximum sehr viel kleiner als das der Cu^+ - und Ag^+ -Ionen. Eine LiBr-Dotierung von 55 ppm ergab $\Delta(1/T_1)^* = 298 \text{ s}^{-1}$, eine Dotierung von 107 ppm $\Delta(1/T_1)^* = 612 \text{ s}^{-1}$.

Der Li^+ -Sprung erfordert eine Aktivierungsenergie $E_a(\text{Li}^+) = 1,55 \pm 0,25 \text{ eV}$, die Temperaturabhängigkeit der Sprungfrequenz des Li^+ -Ions wird durch die Gleichung (6.1.13.) wiedergegeben:

$$\nu(\text{Li}^+, \text{KBr}) = 3,0 \cdot 10^{16} \exp \left[\frac{-(1,55 \pm 0,25) \text{eV}}{kT} \right] \quad (\text{s}^{-1})$$

(6.1.13.)

Die hier genannten Dotierungskonzentrationen sind nicht mit den Angaben in der Borgelt'schen Arbeit identisch. Dies hat seinen Grund darin, daß in der Originalarbeit zum Teil erhebliche Differenzen zwischen Sollkonzentration und den mittels AAS gefundenen Analysenwerten bestanden, für die keine einleuchtende Erklärung gegeben werden konnte. Diesen Analysen, die ich selbst durchgeführt hatte, lag nur eine Restsubstanz, nicht aber die in der Kernresonanz gemessene Originalprobe zugrunde. Um die Unklarheiten bezüglich Sollkonzentration, Analysenergebnis und Ergebnis der Kernresonanzmessungen zu beseitigen, wurden von mir noch einmal T_1 -Messungen der Borgelt'schen Originalproben vorgenommen und anschließend diese Originalproben mit Hilfe der AAS analysiert. Die T_1 -Messungen lieferten exakt die gleichen Ergebnisse, die Borgelt beschrieben hat. Die dann analysierten Dotierungskonzentrationen sind die oben genannten. Sie stimmen gut mit den nach Einwaagen berechneten Sollkonzentrationen überein. Als Fazit bleibt festzustellen, daß die Höhe $\Delta(1/T_1)^*$ des Li^+ -Relaxationsmaximums wie im Falle der Cu^+ - und Ag^+ -Dotierungen linear von der Dotierungskonzentration abhängt.

Weitere T_1 -Messungen am ^{81}Br -Kern in KBr sind von Phan Thanh Liem (69) durchgeführt worden. Er hat den Einfluß einer Na^+ -Dotierung in KBr untersucht, aber kein Relaxationsmaximum

analog der Li^+ -Dotierung gefunden. Na^+ -Ionen verursachen nur einen leichten Anstieg der Relaxationsrate oberhalb von 500°C . Dotierungen von 159 ppm MgBr_2 und 31 ppm ZnBr_2 (Konzentrationsangaben laut AAS) führten in beiden Fällen weder zu einem Leerstellenmaximum, wie bei den Sr^{2+} -Dotierungen, noch zu einem Fremdionenmaximum. Es war nur ein Anstieg der Relaxationsrate oberhalb von 500°C zu beachten. Dieser Befund kann nur mit mangelnder Löslichkeit der Dotierungssubstanzen in KBr erklärt werden, zumal Hamann et al. (87) in MgBr_2 -dotiertem LiBr bei T_1 -Messungen am ^{81}Br -Kern und bei 15,00 MHz ein Leerstellenmaximum festgestellt haben, dessen Höhe zur Mg^{2+} -Konzentration proportional ist.

6.1.3. Vergleich mit Breitlinien-, Tracer-, Optischen und Leitfähigkeitsmessungen

6.1.3.1. Breitlinienmessungen

Messungen der Linienbreite am ^{81}Br -Kern in reinem KBr von Lingscheidt (30) und Borgelt (31) ergaben im Temperaturbereich zwischen 450 und 550°C eine Linienverschmälerung von 0,8 auf 0,1 G, aus der die Sprungfrequenz und damit der Diffusionskoeffizient der Br^- -Ionen in Abhängigkeit von der Temperatur bestimmt wurde. Das Ergebnis ist, wie alle im Abschnitt 6.1.3. zitierten Meßergebnisse, in der Abbildung 6.15. (S. 120) enthalten. Daraus ist zu entnehmen, daß die Br^- -Ionen in KBr am langsamsten von allen untersuchten Ionen diffundieren.

Becker (96) und Lingscheidt (30) haben auch Messungen der Linienbreite am ^{81}Br -Kern in CuBr-dotiertem KBr (1000 ppm CuBr) durchgeführt und dabei eine Verbreiterung der Linie bei $T^* = 520 \pm 15^\circ\text{C}$ auf $\Delta B^* = 4,2 \text{ G}$ festgestellt. Aus diesem "Linienmaximum", das durch die Cu^+ -Bewegung verursacht wird, kann ein $\Delta(1/T_1)^*$ -Wert näherungsweise abgeschätzt werden, der mit den T_1 -Messungen verglichen werden kann. Nach Becker (17) gilt für $\Delta(1/T_1)^*$ bei doppelt-exponentiellem Magnetisierungsverlauf ($\omega_L(T_1)$: Larmorfrequenz der T_1 -Messung):

$$\Delta(1/T_1)^* = \frac{1}{12} \left(\frac{eQ}{h}\right)^2 \cdot C \cdot \frac{1}{\omega_L(T_1)} \quad (6.1.14.)$$

Für das Linienbreitenmaximum ergibt sich ($\omega_L(\Delta B)$: Larmorfrequenz der ΔB -Messung):

$$\gamma \cdot \Delta B^* = \frac{1}{12} \left(\frac{eQ}{h}\right)^2 \cdot C \cdot 1,64 \cdot \frac{1}{\omega_L(\Delta B)} \quad (6.1.15.)$$

Dann folgt:

$$\Delta(1/T_1)^* = 0,610 \cdot \gamma \cdot \Delta B^* \cdot \frac{\omega_L(\Delta B)}{\omega_L(T_1)} \quad (6.1.16.)$$

Mit den Werten $\gamma(^{81}\text{Br}) = 7225 \text{ s}^{-1}\text{G}^{-1}$, $\Delta B^* = 4,2 \text{ G}$, $\omega_L(\Delta B) = 14,6 \text{ MHz}$ und $\omega_L(T_1) = 15,00 \text{ MHz}$ erhält man:

$$\Delta(1/T_1)^* = 18020 \text{ s}^{-1} \quad (6.1.17.)$$

Dieser Wert ist wegen der recht großen Unsicherheit der ΔB^* -Bestimmung ($\pm 15\%$) und aus theoretischen Gründen (17) nur eine Näherung. Ein direkter Vergleich mit einer T_1 -Messung gleicher Cu^+ -Konzentration ist wegen der Kürze von T_1 nicht möglich.

Da aber die T_1 -Messungen der Cu-dotierten KBr-Proben einen strikt linearen Zusammenhang zwischen $\Delta(1/T_1)^*$ und x_f ergeben haben, kann nach Gleichung (6.1.7.) für $x_f = 1000$ ppm ein Wert $\Delta(1/T_1)^*_E$ extrapoliert werden. Das Ergebnis der Extrapolation lautet:

$$\Delta(1/T_1)^*_E = 21980 \text{ s}^{-1} \quad (6.1.18.)$$

Angesichts der beschriebenen Unsicherheiten dieses Vergleichs wird eine gute Übereinstimmung zwischen T_1 - und Breitlinienmessungen festgestellt.

Eine Konsequenz dieser Übereinstimmung ist die Aussage, daß in KBr bei 525°C mindestens 1000 ppm CuBr vollständig löslich sind.

Messungen der ^{81}Br -Linienbreite von Lingscheidt liegen auch für SrBr_2 -dotiertes KBr vor. Es ergab sich zunächst eine Linienverschmälerung bei höheren Temperaturen (500 - 600°C) als in reinem KBr. Dies ist erklärbar mit einer Verlangsamung der Br^- -Bewegung, die durch die Erhöhung der kationischen Leerstellenkonzentration zustande kommt, da diese mit einer Erniedrigung der anionischen Leerstellenkonzentration aufgrund des Schottky-Gleichgewichts verbunden ist. Bei $T = 630^\circ\text{C}$ fand Lingscheidt bei SrBr_2 -Konzentrationen von 152 und 1530 ppm ein Maximum der Linienbreite, das er der Bewegung der Sr^{2+} -Ionen zuordnet. Ein solches Maximum aber müßte noch sehr viel deutlicher bei T_1 -Messungen auftreten. Nach Gleichung (6.1.3.) läßt sich aus Breitlinienmessungen abschätzen, daß dieses Maximum in T_1 -Messungen am ^{81}Br -Kern bei 15,00 MHz bei $T^* = 650^\circ\text{C}$ zu beobachten sein sollte. Für eine Konzentration von 152 ppm Sr^{2+} sollte dieses nach Abschätzung (6.1.16.) eine Größe von etwa

$\Delta(1/T_1)^* = 2500 \text{ s}^{-1}$ haben. T_1 -Messungen einer vergleichbaren Sr^{2+} -Konzentration von 129 ppm ergaben aber eindeutig kein Relaxationsmaximum in diesem Temperaturbereich (siehe Abb. 6.13.) und nur ein $\Delta(1/T_1) = 440 \text{ s}^{-1}$. Für sehr viel höhere Sr^{2+} -Konzentrationen ($\geq 1000 \text{ ppm}$) kann die Existenz eines den Breitlinienmessungen vergleichbaren Relaxationsmaximums nicht ausgeschlossen werden, wie im Abschnitt 6.1.2.4. bereits gesagt wurde.

6.1.3.2. Tracermessungen

Dawson und Barr (84) haben anhand von Tracermessungen am ^{82}Br -Isotop die Selbstdiffusion des Br^- -Ions in KBr verfolgt. Die Ergebnisse stimmen mit denen aus Messungen der Linienbreite am ^{81}Br -Kern von Borgelt und Lingscheidt gut überein (Abb. 6.15.).

Tracermessungen am ^{42}K -Isotop von Laurent und Bénard (85) zeigen, daß das K^+ -Ion in reinem KBr bei Temperaturen oberhalb von 500°C nur wenig schneller diffundiert als das Br^- -Ion.

Der Abbildung 6.15. ist zu entnehmen, daß für das in Abschnitt 3.4.1. (Gleichung 3.4.12.) diskutierte Verhältnis im Fall des Cu^+ -dotierten KBr bei 500°C gilt:

$$\frac{\nu^{\text{NMR}}(\text{Cu}^+)}{\nu(\text{K}^+)} \approx 1000 \gg 5,4 \quad (6.1.19.)$$

Die Cu^+ -Diffusion in KBr wurde auch mit Hilfe von Tracermessungen am ^{64}Cu -Isotop von Wess (89) untersucht. Wess ermittelte für den Cu^+ -Sprung eine Aktivierungsenergie von $E_a(\text{Cu}^+) = 1,0 \text{ eV}$, die mit der aus den NMR-Messungen der vorliegenden

Dissertation übereinstimmt. Der Tracerdiffusionskoeffizient $D^T(\text{Cu}^+)$ ist aber um den Faktor 7,0 größer als $D^{\text{NMR}}(\text{Cu}^+)$.

Harris (107) et al. haben am ^{110}Ag -Isotop die Diffusion von metallischem Silber in KBr im Temperaturbereich von 260 bis 450°C gemessen. Die Ergebnisse ergänzen sehr gut die eigenen, die im Temperaturbereich oberhalb von 500°C an Ag^+ -dotiertem KBr mit Hilfe von T_1 -Messungen erhalten wurden. Dies deutet darauf hin, daß metallisches Silber nur in der ionisierten Form als Ag^+ -Ion in KBr diffundiert. Ein ähnliches Verhalten hat Schäffgen (20) bei Tracermessungen für metallisches Kupfer in LiBr durch Vergleichsmessungen an Cu^+ -dotiertem LiBr festgestellt.

6.1.3.3. Optische Messungen

Gründig (90) hat die Cu^+ -Diffusion in KBr mit Hilfe einer optischen Meßmethode nach folgendem Prinzip untersucht: Durch Dotierung mit O^{2-} -Ionen werden in einem KBr-Einkristall Farbzentren geschaffen (98), die eine Gelbfärbung des Kristalls bewirken. Nach Einbringen in eine CuBr_2 -Dampf-Atmosphäre verschwindet die Färbung des Kristalls. Aus der Entfärbung kann die Cu^+ -Konzentration in Abhängigkeit von der Eindringtiefe und damit der Diffusionskoeffizient $D(\text{Cu}^+)$ bestimmt werden. Das Ergebnis einer solchen Messung ist aus der Abbildung 6.15. zu ersehen. Der auf diese Weise ermittelte Diffusionskoeffizient $D(\text{Cu}^+)$ ist erheblich kleiner als der von Wess (89) bestimmte und nur um den Faktor 1,7 größer als $D^{\text{NMR}}(\text{Cu}^+)$.

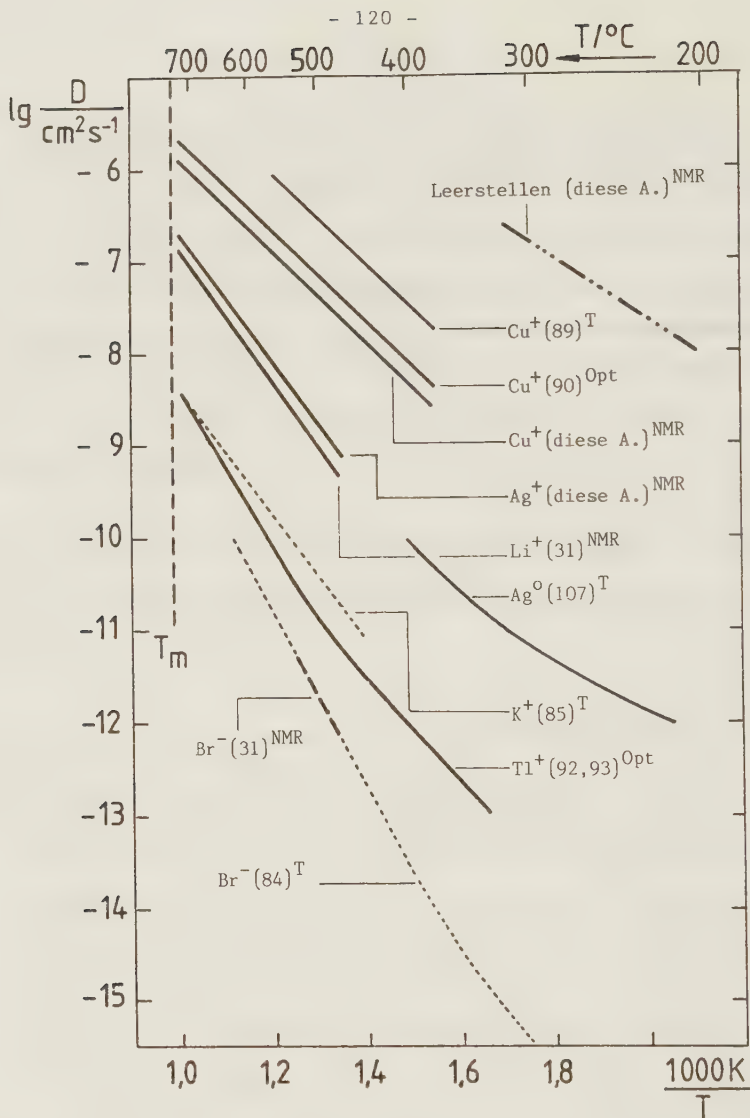


Abb. 6.15.: Diffusionskoeffizienten D in KBr in Abhängigkeit von der Temperatur T

T : Tracermessung, Opt: Optische Messung, NMR: Kernresonanzmessung

--- Diffusion der freien Leerstellen, — Diffusion von Fremdionen, - - - - Diffusion von Wirtsionen

Diffusionsuntersuchungen von Tl^+ -Ionen in KBr im Temperaturbereich von 500 bis 700°C stammen von Tamai (92), Illingworth (93) hat solche im Temperaturbereich von 350 bis 700°C durchgeführt. Beide Autoren haben einen reinen KBr-Einkristall in einer TlBr-Dampf-Atmosphäre getempert und anschließend nach schrittweisem Abschleifen der Kristalloberfläche durch Messung des Absorptionsspektrums die Tl^+ -Konzentration bestimmt. Aus dem Konzentrationsprofil hat Illingworth folgenden Diffusionskoeffizienten $D(Tl^+)$ ermittelt:

$$D(Tl^+) = 50 \exp \left(\frac{-2,01 \text{ eV}}{kT} \right) + 4,1 \cdot 10^{-5} \exp \left(\frac{-1,03 \text{ eV}}{kT} \right) \quad (cm^2 s^{-1}) \quad (6.1.20.)$$

Tamai gibt dieses Ergebnis an:

$$D(Tl^+) = 47 \cdot \exp \left(\frac{-1,98 \text{ eV}}{kT} \right) (cm^2 s^{-1}) \quad (6.1.21.)$$

Es ist beinahe identisch mit dem ersten Exponentialterm der Angabe (6.1.20.), der im hohen Temperaturbereich oberhalb von 500°C die Größenordnung des Diffusionskoeffizienten bestimmt.

Wichtigstes Ergebnis dieser Messungen ist, daß die Tl^+ -Ionen in KBr etwa mit der gleichen Geschwindigkeit wandern wie die K^+ -Wirtsionen. Dieser Sprungfrequenzbereich ist aber mit T_1 -Messungen nicht mehr erfaßbar. Das erklärt, warum kein Einfluß der Tl^+ -Dotierung auf die Spin-Gitter-Relaxationszeit des ^{81}Br -Kerns zu erkennen war.

6.1.3.4. Leitfähigkeitsmessungen

Messungen der Ionenleitfähigkeit an reinem KBr haben Gründig (91,99), Chandra und Rolfe (97) sowie Brown und Jacobs (100) durchgeführt. Gründig hat ebenso wie Chandra und Rolfe auch die Leitfähigkeit von CaBr_2 -dotiertem KBr, Brown und Jacobs die von SrBr_2 -dotiertem KBr gemessen. Alle Autoren kommen übereinstimmend zu dem Ergebnis, daß in reinem KBr die Gesamtleitfähigkeit sowohl durch die Beweglichkeit der Kationen als auch der Anionen bestimmt wird. Ein Zusatz zweiwertiger Fremdionen erhöht die Leitfähigkeit im extrinsischen Temperaturbereich erheblich. Die genaue Analyse dieser Leitfähigkeitserhöhung durch zweiwertige Zusätze läßt alle Autoren zu dem Schluß kommen, daß die Gesamtleitfähigkeit durch die Bewegung anionischer und kationischer Leerstellen zustande kommt, wobei eine starke Assoziation zwischen dem zweiwertigen Fremdion aufgrund seiner positiven Überschußladung und der gegenüber dem regulären Gitterplatz negativ geladenen Kationenleerstelle besteht. Angaben über die zugehörige Assoziationsenthalpie h_a , über die Enthalpie zur Bildung eines Schottky-Fehlerpaares h_s sowie über die Wanderungsenthalpien einer kationischen (Δh_+) und anionischen (Δh_-) Leerstelle sind in der Tabelle 6.7. zusammengestellt.

Leitfähigkeitsmessungen an KBr mit monovalenten Fremdionendotierungen liegen nicht vor. Ansatzweise haben solche Messungen Grünendahl (29) und Dürkopf (101) an CuBr -dotiertem KBr durchzuführen versucht, doch war dieser Versuch von unerwartet großen Schwierigkeiten begleitet. So gelang es nicht, während

Autor	h_s (eV)	Δh_+ (eV)	Δh_- (eV)	h_a (eV)
Gründig (99)	-	-	-	0,56
Chandra (97)	2,53	0,65	1,22	0,61
Brown (100)	2,33	0,66	1,08	0,64

Tab. 6.7.: Energieangaben zu Transportparametern aus
Leitfähigkeitsmessungen (Erklärung siehe Text)

einer Messung bei höheren Temperaturen den CuBr-Gehalt in der KBr-Probe konstant zu halten, da aufgrund der Meßzellenkonstruktion CuBr aus dem Probenkörper herausdiffundiert, wie Analysen gemessener Proben gezeigt haben. Aufgrund der bisher vorliegenden Meßergebnisse muß davon ausgegangen werden, daß Cu⁺-Dotierungen die Gesamtleitfähigkeit des KBr nicht oder nur sehr gering verändern, also kein zusätzlicher Ladungstransport stattfindet. Eine Klärung dieses Problems ist zur Zeit von Wess (89) in Vorbereitung.

6.1.4. Intensität der Quadrupolwechselwirkung in KBr

Nach Gleichung (6.1.4.) gilt in KBr für die Höhe der Relaxationsmaxima:

$$\Delta(1/T_1)^* = \frac{1}{12} \left(\frac{eQ}{\hbar} \right)^2 \cdot C \cdot \frac{1}{\omega_L}$$

Wie in Abschnitt 3.3. ausgeführt, beschreibt die Größe C die Intensität der Wechselwirkung zwischen einem zeitlich veränderlichem Feldgradienten V_{zz} und dem Quadrupolmoment Q eines Meßkernes. Um C berechnen zu können, betrachten Cohen und Reif (4) das einfache Modell einer punktförmigen Überschußladung e im Abstand r von Q unter der Annahme, daß die Wechselwirkung zwischen der Punktladung und dem Quadrupol mit wachsendem r^3 abnimmt ($EFG \sim r^{-3}$). Dann gilt nach Gleichung (3.3.5.):

$$C = \frac{8}{5} \pi \frac{e^2 (1+\gamma_\infty)^2 p^2 z' x_f}{r^3 a_o^3}$$

Damit kann $\Delta(1/T_1)^*$ berechnet werden (für ein NaCl-Gitter ist $z' = 4$):

$$\Delta(1/T_1)^* = \frac{8\pi}{15} \frac{e^4 Q^2}{\hbar^2} \frac{(1+\gamma_\infty)^2 p^2}{r^3 a_o^3} \frac{x_f}{\omega_L} \quad (6.1.22.)$$

Demnach muß $\Delta(1/T_1)^*$ mit der Gitterfehlerkonzentration x_f linear anwachsen.

Dies ist für Dotierungen mit Cu^+ und Li^+ in KBr hervorragend und für Dotierungen mit Ag^+ -Ionen näherungsweise erfüllt. Für die Relaxationsmaxima der freien Leerstellen, erzeugt durch Sr^{2+} -Dotierungen, ist diese Forderung nicht erfüllt. Dieser Sachverhalt ist in der Abbildung 6.16. noch einmal graphisch dargestellt (siehe auch Abschnitt 6.1.2.1. bis 6.1.2.4.). Bei der Betrachtung dieser Abbildung fällt sofort auf, daß verschiedene einwertige Fremdionen eine sehr unterschiedliche Relaxationsrate $\Delta(1/T_1)^*$ hervorrufen. Normiert man die durch die Cu^+ -Ionen hervorgerufene Größe $\Delta(1/T_1)^*$ für ein festes x_f

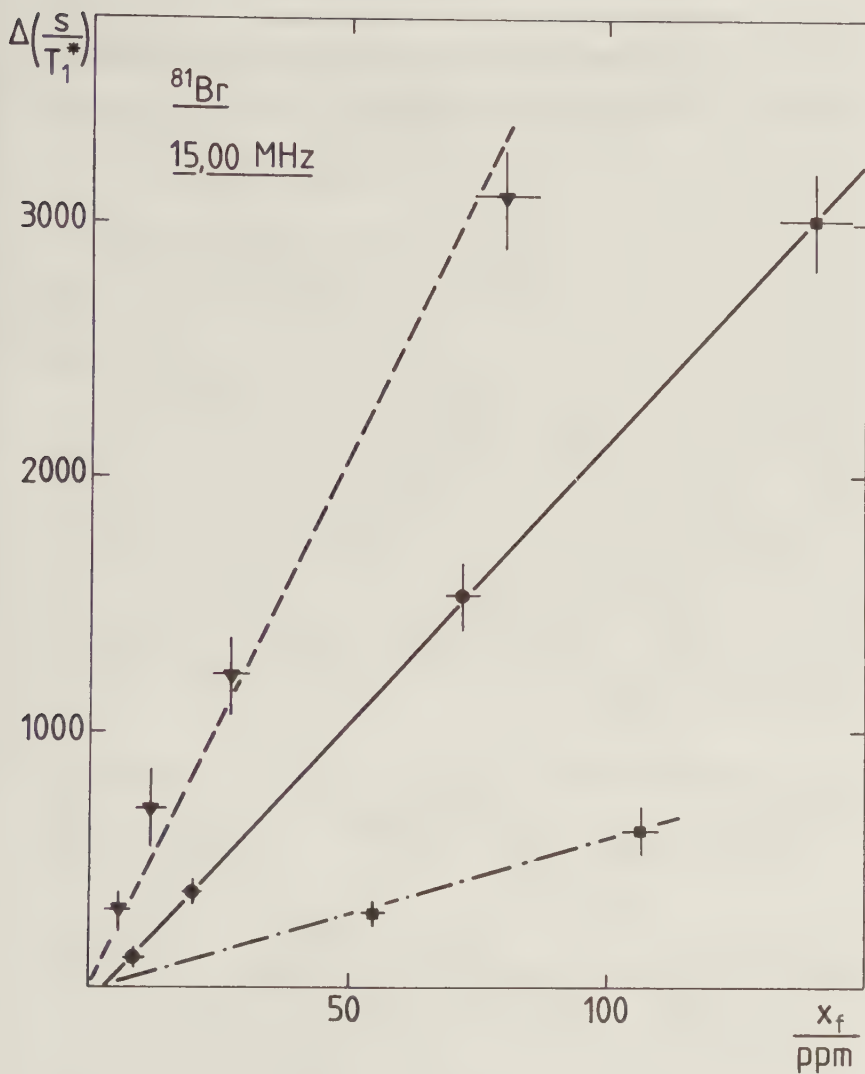


Abb. 6.16.: Höhe der Relaxationsmaxima $\Delta(1/T_1)^*$ in KBr in Abhängigkeit von der Gitterfehlerkonzentration x_f

▼ KBr + AgBr, ● KBr + CuBr, ■ KBr + LiBr

auf 1, dann erzeugt eine gleiche Anzahl von Ag^+ -Ionen ein um den Faktor 2,0 höheres Relaxationsmaximum. Für eine entsprechende Zahl von Li^+ -Ionen erreicht $\Delta(1/T_1)^*$ nur die 0,27-fache Größe des Cu^+ -Maximums.

Dieser experimentelle Befund kann mit dem Punktladungsmodell nicht erklärt werden. Für fest vorgegebene Meßbedingungen wird $\Delta(1/T_1)^*$ nach der Beziehung (6.1.22.) außer von x_f nur noch durch r bestimmt. Für einen Punktfehler auf einem Kationenplatz gilt bei der Messung an Kernen der Anionen $r = a_o/2$; befindet sich der Punktfehler im Zwischengitter, so gilt für gleiche Meßbedingungen $r = \sqrt{3} \cdot a_o/4$. Messungen am ^{81}Br -Kern bei 15,00 MHz ergeben dann mit den in Tabelle 3.1. angegebenen Daten und mit $a_o(\text{KBr}, 500^\circ\text{C}) = 6,71 \cdot 10^{-8} \text{ cm}$ (102) sowie $p = 0,522$ (103) bei einer Fehlerkonzentration von $x_f = 1 \cdot 10^{-4}$ folgende $\Delta(1/T_1)^*$ -Werte:

$$\Delta(1/T_1)^* (\text{Gitterplatz}) = 1125 \text{ s}^{-1} \quad (6.1.23 \text{ a})$$

$$\Delta(1/T_1)^* (\text{Zwischengitter}) = 1740 \text{ s}^{-1} \quad (6.1.23 \text{ b})$$

Gemessen wurden die Werte $\Delta(1/T_1)^* (\text{Ag}^+) = 4200 \text{ s}^{-1}$, $\Delta(1/T_1)^* (\text{Cu}^+) = 2100 \text{ s}^{-1}$ und $\Delta(1/T_1)^* (\text{Li}^+) = 580 \text{ s}^{-1}$. Damit ist zunächst festzustellen, daß das Punktladungsmodell allenfalls die Größenordnung von $\Delta(1/T_1)^*$ gut beschreibt. Die Unterschiede zwischen den berechneten und gemessenen Werten sind aber so groß, daß nicht einmal die Frage, ob das Fremdion mit einer gewissen Wahrscheinlichkeit auf einem Gitter- oder einem Zwischengitterplatz eingebaut ist, entschieden werden kann.

Das experimentelle Ergebnis, nach dem Ag^+ -Ionen einen so viel größeren EFG verursachen als Cu^+ -Ionen und diese wiederum einen größeren als Li^+ -Ionen muß wohl damit erklärt werden, daß diese Ionen im Kristallgitter mit den Bromionen unterschiedliche Bindungsverhältnisse eingehen. Die Bindung Li^+-Br^- ist fast eine reine Ionenbindung, die Bindung Cu^+-Br^- hat dagegen einen starken kovalenten Anteil, gleiches gilt für die Ag^+-Br^- -Bindung. Diese kovalenten Bindungsanteile verkürzen den Abstand eines Fremdions zu einem Anion, was mit einer Gitterverzerrung verbunden ist. Diese Verzerrung wird im Fall einer Ag^+ -Dotierung wegen des gegenüber dem Cu^+ -Ion größeren Ionenradius am stärksten ausfallen. Nimmt man also an, daß Li^+ , Cu^+ und Ag^+ einheitlich entweder auf Gitter- oder Zwischengitterplätzen eingebaut werden, so erscheint es aufgrund dieser Betrachtung plausibel, daß das Ag^+ -Ion den größten EFG verursacht und das Li^+ -Ion den kleinsten.

Diese einfache Erklärung wird gestützt durch die Beobachtung, daß in einem AgCl -Kristall eine Li^+ -Dotierung in Umkehrung der KBr -Verhältnisse ein erheblich größeres Relaxationsmaximum hervorruft als eine entsprechende Cu^+ -Dotierung (104). Denn der kovalente Anteil der $\text{Cu}-\text{Cl}$ -Bindung muß hier mit dem kovalenten Anteil der $\text{Ag}-\text{Cl}$ -Bindung konkurrieren, während das Li^+ -Ion hingegen durch seine Neigung, nur ionische Bindungsverhältnisse einzugehen, einen großen EFG verursacht.

Zum Abschluß dieses Unterkapitels sei noch eine Bemerkung zum Punktladungsmodell gemacht. Die Gleichung (6.1.22.) gilt in dieser Form für den Fall, daß der EFG durch eine einzige Überschußladung beschrieben werden kann. Führt man eine "effektive"

Zahl von Überschußladungen Z_{eff} ein, wird (6.1.22.) erweitert:

$$\Delta(1/T_1)^* = \frac{8\pi}{15} \cdot \frac{e^4 Q^2}{h^2} \frac{(1+\gamma_\infty)^2 p^2}{r^3 a_o^3} \frac{x_f}{\omega_L} \cdot Z_{eff}^2 \quad (6.1.24.)$$

mit

$$Z_{eff} = \frac{\Delta(1/T_1)^*(\text{experimentell})}{\Delta(1/T_1)^*(\text{berechnet für } Z=1)} \quad (6.1.25.)$$

Für den Fall der Ag^+ , Cu^+ und Li^+ -Dotierungen in KBr sind die Werte für Z_{eff} in Tabelle 6.8. zusammengestellt.

	Fremdion auf Gitterplatz	Fremdion auf Zwischengitterplatz
Ag^+	1,93	1,55
Cu^+	1,37	1,10
Li^+	0,72	0,58

Tab. 6.8.: Zahlenwerte für Z_{eff} in KBr

Danit läßt sich vergleichend aussagen, daß eine Cu^+ -Dotierung in KBr auf einem Gitterplatz einen genau so großen EFG erzeugt wie 1,37 Punktladungen, Ag^+ wie 1,93 und Li^+ wie 0,72 Punktladungen.

6.1.5. Diskussion der Meßergebnisse

Die Bewegung der Cu^+ -Ionen in KBr bewirkt ein Maximum der Relaxationsrate, das unabhängig von der Cu^+ -Konzentration bei $T^* = 526 \pm 5^\circ\text{C}$ (15,00 MHz) erscheint und vollständig symmetrisch ist. Diese symmetrische Form und die Tatsache, daß die Temperaturabhängigkeit der Cu^+ -Sprungfrequenz zwischen 350 und 730°C durch eine einzige Aktivierungsenergie $E_a(\text{Cu}^+) = 0,99 \pm 0,06$ eV beschrieben werden kann, weisen darauf hin, daß der der Cu^+ -Bewegung zugrunde liegende Diffusionsmechanismus sich nicht wesentlich in diesem Temperaturbereich ändert.

Ein wichtiges Ergebnis der T_1 -Messungen ist die lineare Abhängigkeit der reduzierten Relaxationsrate $\Delta(1/T_1)^*$ von der Dotierungskonzentration $x_f(\text{Cu}^+)$. Dieser Zusammenhang kann, wie Rechnungen über Fehlordnungsgleichgewichte von Richter und Holzbach [105] gezeigt haben, nur so interpretiert werden, daß die Cu^+ -Ionen vollständig oder zu einem konstanten Anteil entweder über Zwischengitterplätze oder aber über Gitterleerstellen wandern.

Gegen einen Zwischengittermechanismus, der nahezu vollständig die Diffusion von Cu^+ bestimmt, sprechen eine ganze Reihe von Beobachtungen. Einmal führen Kernresonanz-, Tracer- und Optische Messungen zu unterschiedlichen Cu^+ -Diffusionskoeffizienten. Bei einer Cu^+ -Diffusion über das Zwischengitter müßte $D^T(\text{Cu}^+) = D^{\text{Opt}}(\text{Cu}^+) = D^{\text{NMR}}$ sein. Zweitens fehlt in den T_1 -Messungen jeder Hinweis auf die Existenz freier Leerstellen, die in gleicher Zahl wie Cu^+ -Ionen im Zwischengitter vorhanden sein

müßten. Zwar widerlegt das Fehlen eines Leerstellenmaximums allein noch nicht den Zwischengittermechanismus, da ein solches Maximum bei 280°C zu beobachten ist und bei dieser Temperatur ein anderer Diffusionsmechanismus vorliegen könnte als im Temperaturbereich zwischen 350 und 730°C. Andererseits ist aus Sr^{2+} -Dotierungen abzuschätzen, daß bereits 10 ppm freie Leerstellen ein deutliches Relaxationsmaximum verursachen; wenn sich von 140 ppm Cu^+ -Ionen bei 280°C nur 7% im Zwischengitter befinden, wäre dies bereits eindeutig nachzuweisen. Ein drittes Indiz gegen einen überwiegenden Zwischengittermechanismus geben Messungen der Linienbreite am ^{23}Na -Kern in Cu^+ -dotiertem NaBr und NaCl (106)¹⁾. In beiden Fällen beobachtet man nur eine geringfügige Verschiebung um 25° der Linienverschmälerung zu tiefen Temperaturen. Während die Bewegungsverschmälerung der ^{23}Na -Resonanzlinie in reinem NaCl zwischen 300 und 500°C stattfindet, verschmälert die Linie in mit 700 ppm CuCl dotiertem NaCl zwischen 275 und 475°C. Befände sich ein erheblicher Teil der Cu^+ -Ionen im Zwischengitter, müßte eine sehr viel stärkere Verschiebung der Linienverschmälerung zu tieferen Temperaturen um mindestens 100° auftreten, wie aus Vergleichsmessungen an Ca^{2+} -dotiertem NaCl hervorgeht. Die beobachtete Verschiebung läßt den Schluß zu, daß höchstens 10% der Cu^+ -Ionen im Zwischengitter eingebaut sind. Ähnliche Messungen in Cu^+ -dotiertem KBr sind leider wegen der geringen Quadrupolempfindlichkeit der Kaliumisotope

¹⁾ Diese Ergebnisse wurden freundlicherweise von Frau M. Vollmer zur Verfügung gestellt. Sie hat diese Messungen im Rahmen ihrer zur Zeit noch nicht abgeschlossenen Diplomarbeit durchgeführt.

nicht möglich, doch ist es sehr unwahrscheinlich, daß Cu^+ -Ionen in NaBr sich grundsätzlich anders bewegen als in KBr. Definitiv widerlegen können Leitfähigkeitsmessungen die Dominanz eines Zwischengittermechanismus. Falls nämlich Cu^+ -Ionen im Zwischengitter eingebaut werden, müssen in gleicher Anzahl Leerstellen im Kationengitter entstehen. Diese tragen gegenüber dem regulären Gitter eine negative Überschußladung, die Cu^+ -Ionen selbst stellen im Zwischengitter eine positive Überschußladung dar. Damit steht eine große Anzahl von Ladungsträgern zur Verfügung, die die Ionenleitfähigkeit des Cu^+ -dotierten KBr gegenüber der des reinen KBr erheblich ansteigen lassen müßte. Zuverlässige Leitfähigkeitsmessungen dieser Art liegen aber zur Zeit noch nicht vor.

Werden die Cu^+ -Ionen auf Gitterplätzen substitutionell eingebaut, so müssen sie sich über Leerstellen im Kationengitter bewegen, die aus der Eigenfehlordnung des KBr stammen. Der Fehlordnungsgrad in KBr beträgt bei 500°C etwa $1 \cdot 10^{-5}$, wie aus Leitfähigkeitsmessungen (29,89,101) hervorgeht. Ein "reiner" Leerstellenmechanismus kann aber nicht erklären, warum die Cu^+ -Ionen so viel schneller diffundieren als die K^+ -Ionen. Selbst die Annahme, daß eine Assoziation von Leerstellen mit den auf Gitterplätzen sitzenden Cu^+ -Ionen vorliegt, reicht zur Erklärung der schnellen Cu^+ -Diffusion nach Gleichung (3.4.12.) und der Abschätzung (6.1.19.) nicht aus.

Ein Diffusionsmechanismus, der mit allen experimentellen Befunden am besten zu vereinbaren ist, ist der, den bereits Kluge (10) für die Cu^+ -Diffusion in AgBr vorgeschlagen hat.

Danach begibt sich das auf einem Gitterplatz eingebaute Cu^+ -Ion kurzzeitig ins Zwischengitter, die dabei entstandene Leerstelle im Kationengitter springt assoziiert mit dem Cu^+ -Ion um den besetzten Zwischengitterplatz herum, wodurch sich auch die K^+ -Ionen schneller bewegen können; nach kurzer Zeit wird die Leerstelle an einem anderen Gitterplatz als bei ihrer Entstehung durch den Cu^+ -Rücksprung wieder besetzt. Aufgrund der zeitlichen Korrelation "sieht" die Kernresonanzmessung nur die effektiven Sprünge der Cu^+ -Ionen, nicht aber die der Leerstellen (siehe Abschnitt 3.4.).

Die aus den Tracer- und Optischen Messungen abgeleiteten höher liegenden Cu^+ -Sprungfrequenzen können dadurch zustande kommen, daß wenige Cu^+ -Ionen (<10%) auf Zwischengitterplätzen sitzen und zum Transport beitragen.

Zur Bestätigung dieses Diffusionsmechanismus wären wiederum Leitfähigkeitsmessungen sehr nützlich. Da dieser Mechanismus keinen Ladungstransport beinhaltet, sollte die Leitfähigkeit des reinen KBr durch Cu^+ -Zusatz nicht verändert werden.

Nur der zuletzt genannte Diffusionsmechanismus kann alle experimentellen Befunde widerspruchsfrei erklären; als endgültig gesichert kann dieser Mechanismus jedoch erst angesehen werden, wenn Leitfähigkeitsmessungen diesen bestätigt und dem Zwischengittermechanismus widersprochen haben.

Zur Klärung des Diffusionsmechanismus der Ag^+ -Ionen in KBr reichen die vorliegenden Erkenntnisse nicht aus. Immerhin kann es aufgrund der guten Übereinstimmung der T_1 -Messungen mit

Tracermessungen von Harris et al. (107) als gesichert angesehen werden, daß Ag^+ -Ionen zwar nicht so schnell wie die Cu^+ -Ionen, aber doch erheblich schneller als die K^+ -Wirtsionen diffundieren. Gefunden wird bei 600°C ein Sprungfrequenzverhältnis von

$$\frac{\nu^{\text{NMR}}(\text{Ag}^+)}{\nu(\text{K}^+)} \approx 50 \quad (6.1.26.)$$

was nach Gleichung (3.4.12.) gegen einen reinen Leerstellenwanderungsmechanismus spricht. Möglicherweise hängt der Ag^+ -Diffusionsmechanismus von der Ag^+ -Konzentration ab, da sich bei den T_1 -Messungen die Relaxationsmaxima der niedrigen Ag^+ -Gehalte zu höheren Temperaturen verschieben. Die Aktivierungsenergie für den Ag^+ - Sprung liegt mit $E_a(\text{Ag}^+) = 1,40 \pm 0,05 \text{ eV}$ deutlich höher als die für den Cu^+ -Sprung.

Eine Diskussion der Meßergebnisse an Tl^+ -dotiertem KBr erübrigt sich, da kein Einfluß dieser Dotierung auf die Relaxation des ^{81}Br -Kerns festgestellt werden konnte. Aus Optischen Messungen (92,93) geht hervor, daß Tl^+ -Ionen in KBr mit der gleichen Geschwindigkeit wandern wie die K^+ -Wirtsionen.

Die Untersuchungen an Sr^{2+} -dotiertem KBr wurden vor allem zur Intensitätsuntersuchung der Quadrupolrelaxation und als Hilfe zur Klärung der Cu^+ -Diffusion vorgenommen. Wegen der schlechten Löslichkeit des SrBr_2 in KBr bei Temperaturen unterhalb von 300°C ist der Informationsgehalt der durchgeführten T_1 -Messungen recht gering. Scheinbar verschiebt sich das Relaxationsmaximum, das durch die freien Leerstellen bei $266 \pm 5^\circ\text{C}$

erzeugt wird, mit steigender Sr^{2+} - und damit auch steigender Leerstellenkonzentration zu höheren Temperaturen. Dies deutet auf eine Assoziation der freien Leerstellen mit den Sr^{2+} -Ionen hin, die konzentrations- und temperaturabhängig ist. Auch Brown und Jacobs (100) beobachten bei Leitfähigkeitsmessungen an Sr^{2+} -dotiertem KBr Assoziationserscheinungen. Die Aktivierungsenergie für den Sprung einer freien Leerstelle $E_a(V') = 0,67 \pm 0,04$ eV, die aus den T_1 -Messungen ermittelt wurde, stimmt mit der überein, die Brown und Jacobs aus Leitfähigkeitsmessungen bestimmt haben (0,66 eV).

6.1.6. Zusammenfassung der Resultate für KBr

Es wurden Messungen der Spin-Gitter-Relaxationszeit T_1 am ^{81}Br -Kern in KBr im Temperaturbereich von 20 bis 730°C durchgeführt. Messungen von T_1 in reinem KBr ergaben bis zu einer Temperatur von 580°C eine lineare Abhängigkeit der Größe $1/T_1$ von T^2 , die mit Literaturdaten gut übereinstimmt.

Messungen von T_1 in Abhängigkeit von der Temperatur am ^{81}Br -Kern von Ag^+ -, Cu^+ - und Li^+ -dotiertem KBr ergaben Relaxationsmaxima, die der Bewegung der dotierten Ionen zuzuordnen sind. Daraus wurden die Sprungfrequenzen der Cu^+ -, Ag^+ - und Li^+ -Ionen und die dazugehörigen Aktivierungsenergien bestimmt. Die Tabelle 6.9. enthält eine Zusammenstellung der wichtigsten Ergebnisse, die auch in der Abbildung 6.17. graphisch dargestellt sind.

Der Diffusionskoeffizient D^{NMR} wurde aus der Sprungfrequenz ν nach $D = \frac{1}{6} \nu l^2$ mit $l = a_0 / \sqrt{2}$ für einen Sprung vom Gitterplatz zu einem nächsten Nachbarplatz berechnet.

Fremd- ion	Maximum $T^*(^{\circ}\text{C})$	$\Delta(1/T_1)^*$ (s^{-1}) für 50 ppm	D^{NMR} ($\text{cm}^2 \text{ s}^{-1}$)
Ag^+	667	2100	$2,09 \cdot \exp \left[\frac{-1,40 \text{ eV}}{kT} \right]$
Cu^+	526	1040	$0,13 \cdot \exp \left[\frac{-0,99 \text{ eV}}{kT} \right]$
Li^+	683	280	$10,8 \cdot \exp \left[\frac{-1,55 \text{ eV}}{kT} \right]$
Tl^+	- kein Einfluß auf T_1 -		
Sr^{2+} (Leerst.)	266	93 (16 ppm)	$0,11 \cdot \exp \left[\frac{-0,67 \text{ eV}}{kT} \right]$

Tab. 6.9.: Ergebnisse aus T_1 -Messungen am ^{81}Br -Kern in KBr

Ein weiteres Resultat der T_1 -Messungen ist die lineare Abhängigkeit der Größe $\Delta(1/T_1)^*$, die die Intensität der Quadrupolrelaxation beschreibt, von der Fremdionenkonzentration im Falle der Ag^+ -, Cu^+ - und Li^+ -Dotierungen. T_1 -Messungen an Sr^{2+} -Dotierungen, die ein Relaxationsmaximum durch die Bewegung der erzeugten Leerstellen verursachen, lassen eine

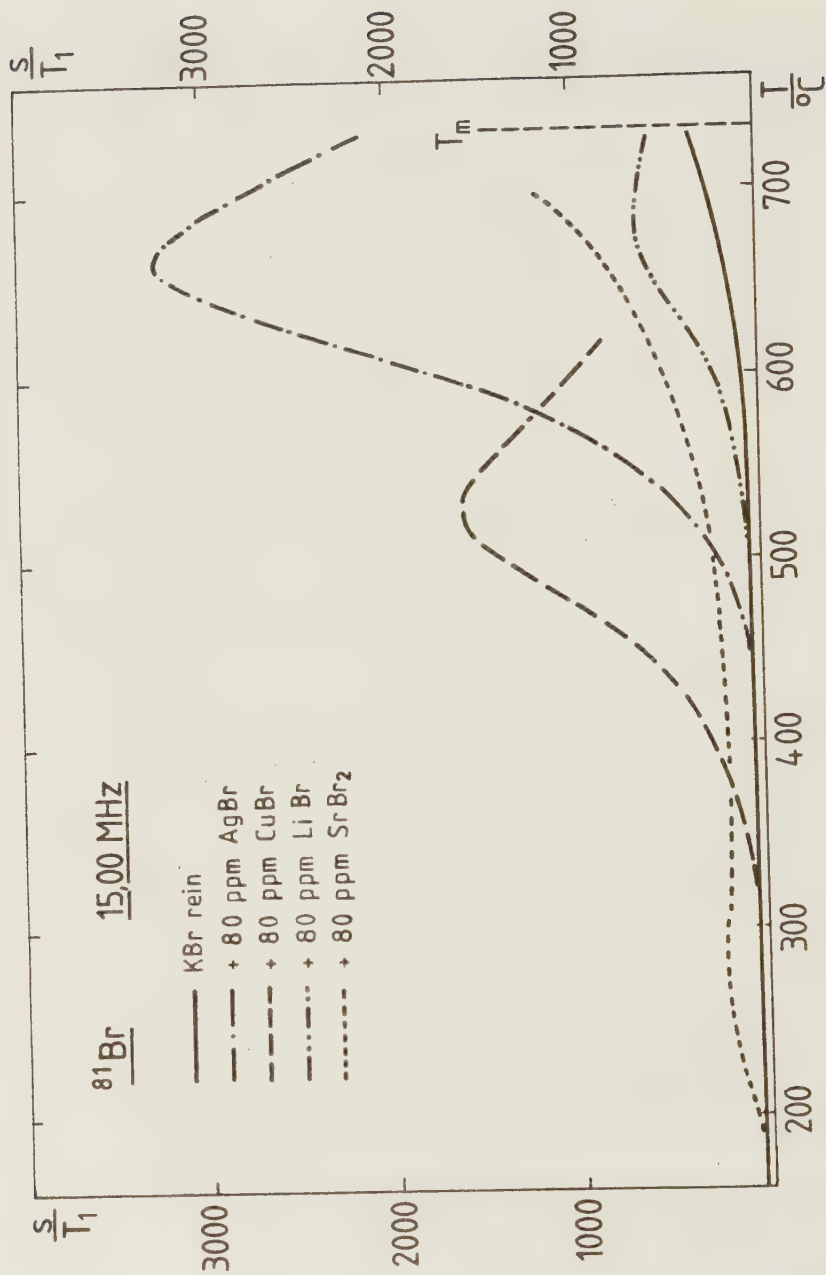


Abb. 6.17.: Eine Übersicht zur Spin-Gitter-Relaxation von ^{81}Br in dotiertem KBr

solche Linearität nicht erkennen, was aber möglicherweise auf mangelnde Löslichkeit des SrBr_2 in KBr zurückzuführen ist.

Bei gleicher Zahl von Fremdionen bewirkt ein Ag^+ -Zusatz ein um den Faktor 2 größeres Relaxationsmaximum als ein Cu^+ -Zusatz, Li^+ -Ionen verursachen ein Maximum, das nur 0,27-mal so groß ist wie das der Cu^+ -Dotierung. Erklärt wird dieser Sachverhalt mit dem kovalenten Bindungsanteil der Ag^+ - und Cu^+ -Ionen zu einem Br^- -Ion einerseits und der reinen Ionenbindung des Li^+ -Ions in KBr andererseits.

Für die Cu^+ -Diffusion wird folgender Mechanismus vorgeschlagen: Cu^+ wird substitutionell auf einem Gitterplatz eingebaut, begibt sich aber kurzzeitig ins Zwischengitter, wodurch eine Leerstelle entsteht, die um den Zwischengitterplatz in Assoziation mit dem Cu^+ -Ion herumspringt und dann wieder durch einen Rücksprung des Cu^+ -Ions besetzt wird. Eine endgültige Bestätigung dieses Mechanismus durch Leitfähigkeitsmessungen steht aber noch aus.

Tl^+ -Ionen in KBr haben keinen Einfluß auf die Größe von T_1 des ^{81}Br -Kerns. Dies bestätigt die Ergebnisse von Optischen Messungen, wonach Tl^+ -Ionen mit der gleichen Geschwindigkeit in KBr diffundieren wie die K^+ -Wirtskationen.

6.2. Diffusion in KCl

6.2.1. Spin-Gitter-Relaxation in reinem KCl

Die Spin-Gitter-Relaxationszeit T_1 von ^{35}Cl in reinem KCl wurde im Temperaturbereich von 70 bis 760°C bei einer Resonanzfrequenz von 21,67 MHz gemessen. In Tabelle 6.10. sind die durchgeführten Meßreihen charakterisiert.

Nr.	Symbol	Herstellungsart
625	▲	unbehandeltes Pulver, Charge 2
500	◆	1 x geschmolzen, Charge 1
626	●	1 x geschmolzen, Charge 2

Tab. 6.10.: Meßprogramm KCl (rein)

T_1 ließ sich in allen Fällen aus einem Zeitgesetz erster Ordnung bestimmen. Die Ergebnisse der Messungen sind den Abbildungen 6.18. bis 6.20. zu entnehmen. Bei einer Temperatur von 70°C beträgt T_1 $4,7 \pm 0,3$ s, nimmt mit steigender Temperatur stetig ab und beträgt bei 760°C 0,41 bis 0,12 s je nach Reinheit der gemessenen Probe (Abb. 6.18.). Entsprechend steigt die Relaxationsrate von $0,21 \pm 0,01$ s⁻¹ bei 70°C auf 2,54 bis 8,30 s⁻¹ bei 760°C an (Abb. 6.19.). Oberhalb von 600°C machen sich Verunreinigungen des KCl bemerkbar. Für die Untersuchungen im Rahmen dieser Arbeit sind diese Einflüsse jedoch ohne Bedeutung. Wie für das KBr ist auch für KCl der Gitterschwingungsanteil $(1/T_1)_g$ nach Kranendonk (50) gemäß der Beziehung (3.2.38.)

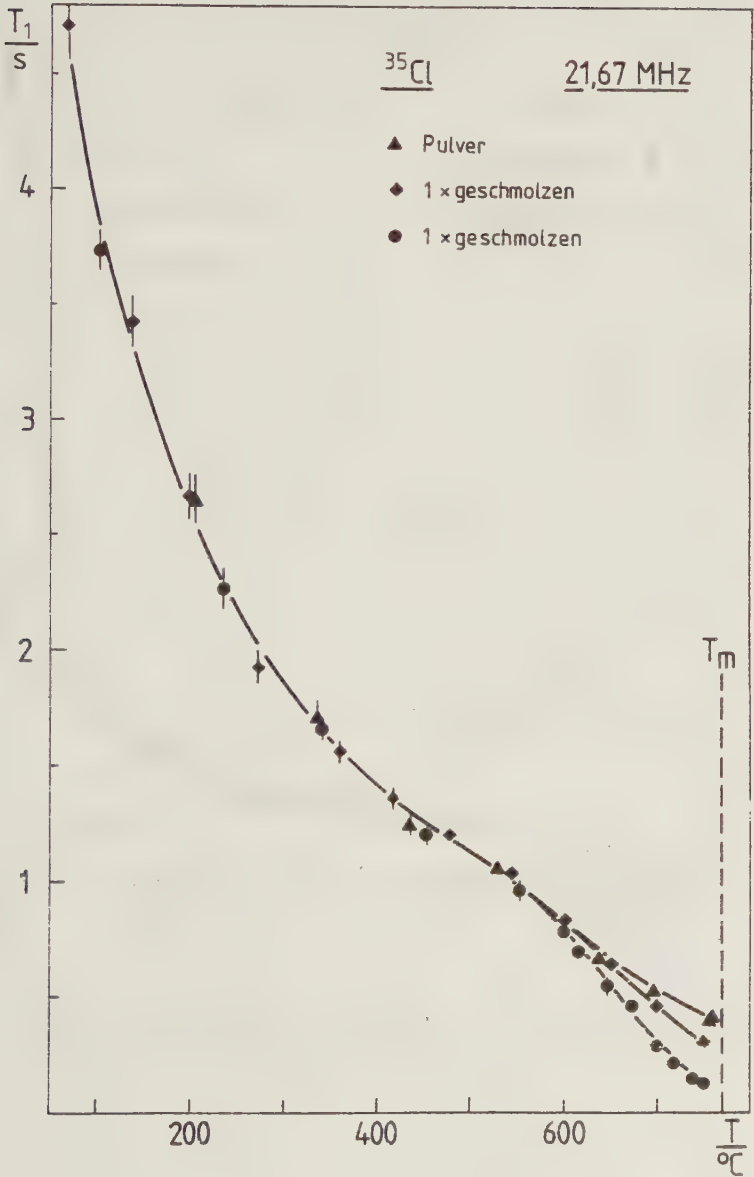


Abb. 6.18.: Spin-Gitter-Relaxationszeit T_1 von ^{35}Cl in reinem KCl in Abhängigkeit von der Temperatur T

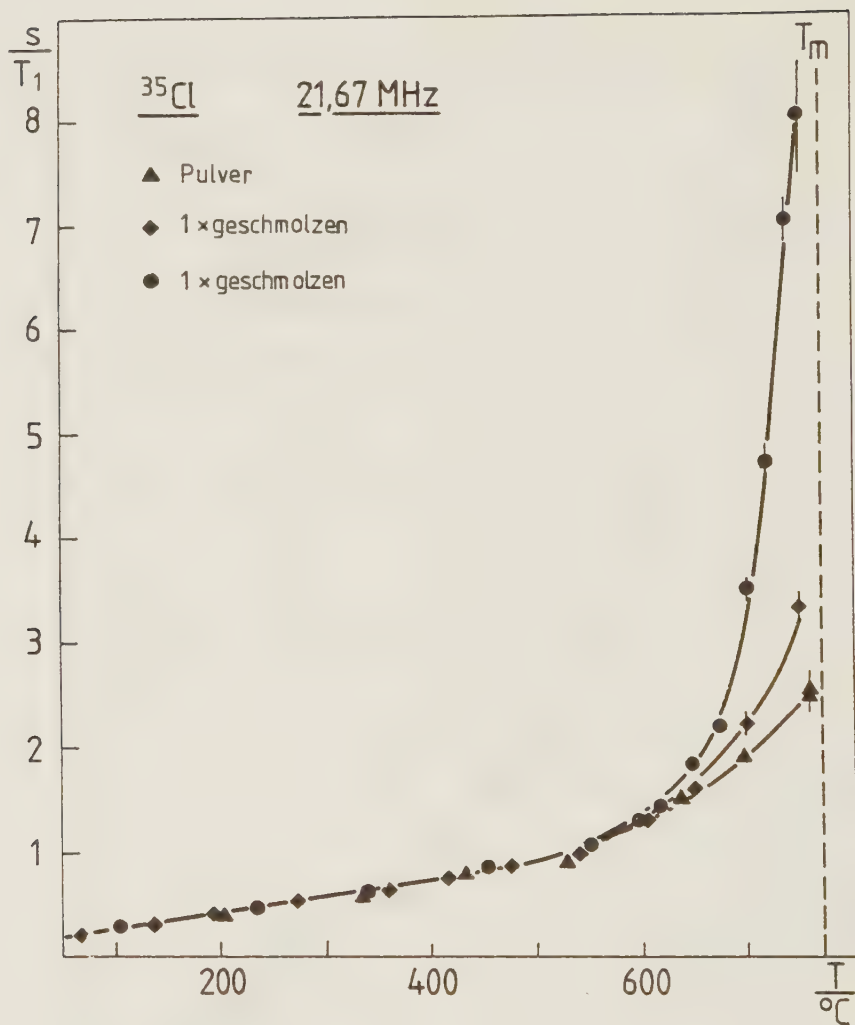


Abb. 6.19.: Spin-Gitter-Relaxationsrate $1/T_1$ von ^{35}Cl
in reinem KCl in Abhängigkeit von der Temperatur T

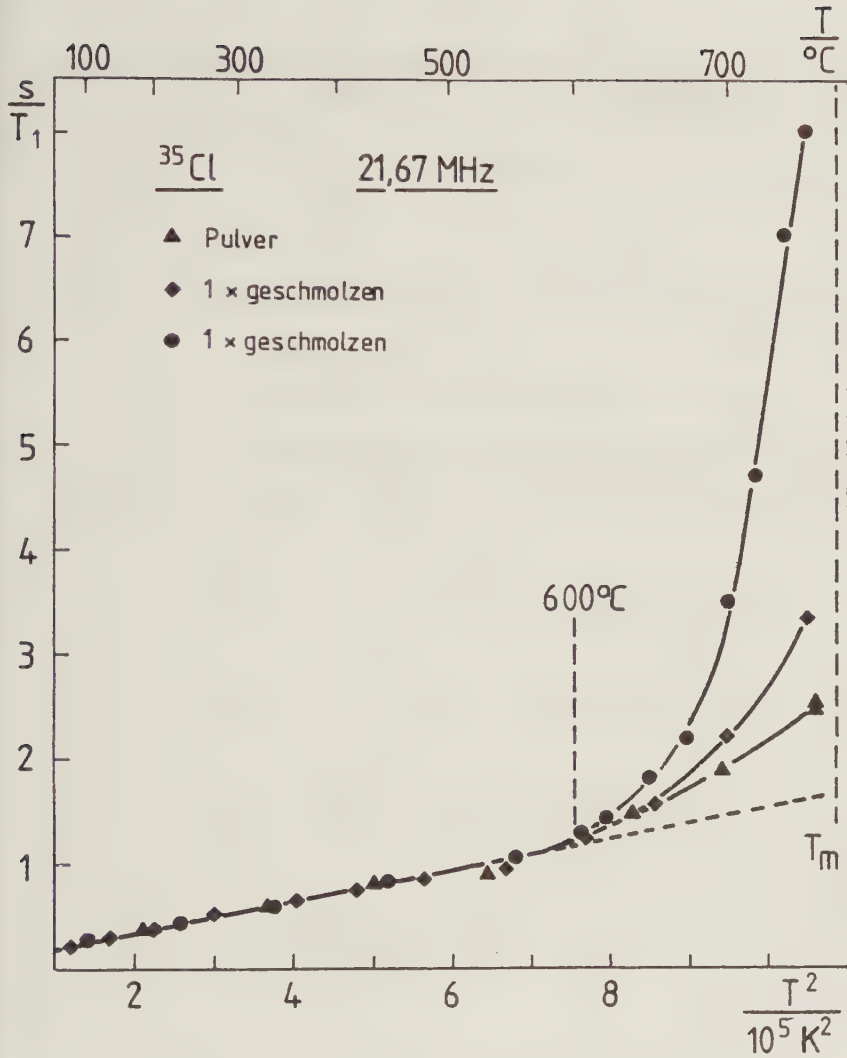


Abb. 6.20.: T^2 -Abhängigkeit der Spin-Gitter-Relaxationsrate $1/T_1$ von ^{35}Cl in reinem KCl

durch eine lineare T^2 -Abhängigkeit bis zu einer Temperatur von 600°C zu beschreiben:

$$(1/T_1)_g(^{35}\text{Cl}, \text{KCl}) = (0,10 \pm 0,01) + (1,35 \pm 0,05) \cdot 10^{-6} \cdot T^2 \text{ (s}^{-1}\text{)}$$

(6.2.1.)

Oberhalb von 600°C steigt die Relaxationsrate durch Diffusionsanteile stärker an.

Eine T_1 -Messung bei einer Frequenz von $5,0 \text{ MHz}$ am ^{25}Cl -Kern mußte bei einer Temperatur von 300°C abgebrochen werden, da das Signal-Rausch-Verhältnis so schlecht wurde, daß eine Impulslängeneinstellung unmöglich wurde. Immerhin läßt sich aber sagen, daß im Bereich von 70 bis 300°C keine Frequenzabhängigkeit der Spin-Gitter-Relaxationszeit T_1 erkennbar war.

6.2.2: Spin-Gitter-Relaxation in CuCl -dotiertem KCl

Cu^+ -Ionen verursachen auch in KCl ein Maximum der Spin-Gitter-Relaxationsrate $1/T_1$ bei einer Temperatur von $T^* = 597 \pm 5^\circ\text{C}$. Gemessen wurde am ^{35}Cl -Kern bei einer Frequenz von $21,67 \text{ MHz}$. Tabelle 6.11. gibt Auskunft über die durchgeführten Meßreihen, die Meßergebnisse sind in den Abbildungen 6.21. und 6.22. dargestellt.

Der Magnetisierungsverlauf folgte wie in Cu^+ -dotiertem KBr auch hier auf der Tieftemperaturseite einem doppelt exponentiellen Zeitgesetz, doch betrug das Verhältnis der präexponentiellen Vorfaktoren am Relaxationsmaximum $1:4$, ein Verhältnis von $1:1$ wie bei Messungen am ^{81}Br -Kern wurde nie erreicht.

Nr.	Symbol	CuCl-Dotierung
786	◈	445 ppm
653	◐	96 ppm
654	▼	53 ppm
655	■	24 ppm

Tab. 6.11.: Meßprogramm KCl + CuCl

Dies war aufgrund der kleineren Quadrupolkopplung des ^{35}Cl -Kerns auch zu erwarten und ist ein Hinweis auf die vollständige Anregung des Spin-Systems.

Die Meßdaten wurden, - siehe Abschnitt 4.3.2., S. 59 -, einer Spektraldichte nach Torrey angepaßt. Da auch im Falle des Cu^+ -dotierten KCl die Beweglichkeit der Cl^- -Ionen viel kleiner ist als die der Cu^+ -Ionen, konnte mit Hilfe der Torrey'schen Spektraldichte die Korrelationszeit τ_f des Gitterfehlers und daraus direkt die Sprungfrequenz der Cu^+ -Ionen berechnet werden. Aus der Abbildung 6.23. ist ersichtlich, daß die Temperaturabhängigkeit der Cu^+ -Sprungfrequenz nur unterhalb von 680°C durch eine einzige Aktivierungsenergie $E_a(\text{Cu}^+) = 1,10 \pm 0,08 \text{ eV}$ in der folgenden Form zu beschreiben ist:

$$\nu(\text{Cu}^+, \text{KCl}) = 6,8 \cdot 10^{14} \cdot \exp \left\{ - \frac{(1,10 \pm 0,08) \text{ eV}}{kT} \right\} (\text{s}^{-1})$$

(6.2.2.)

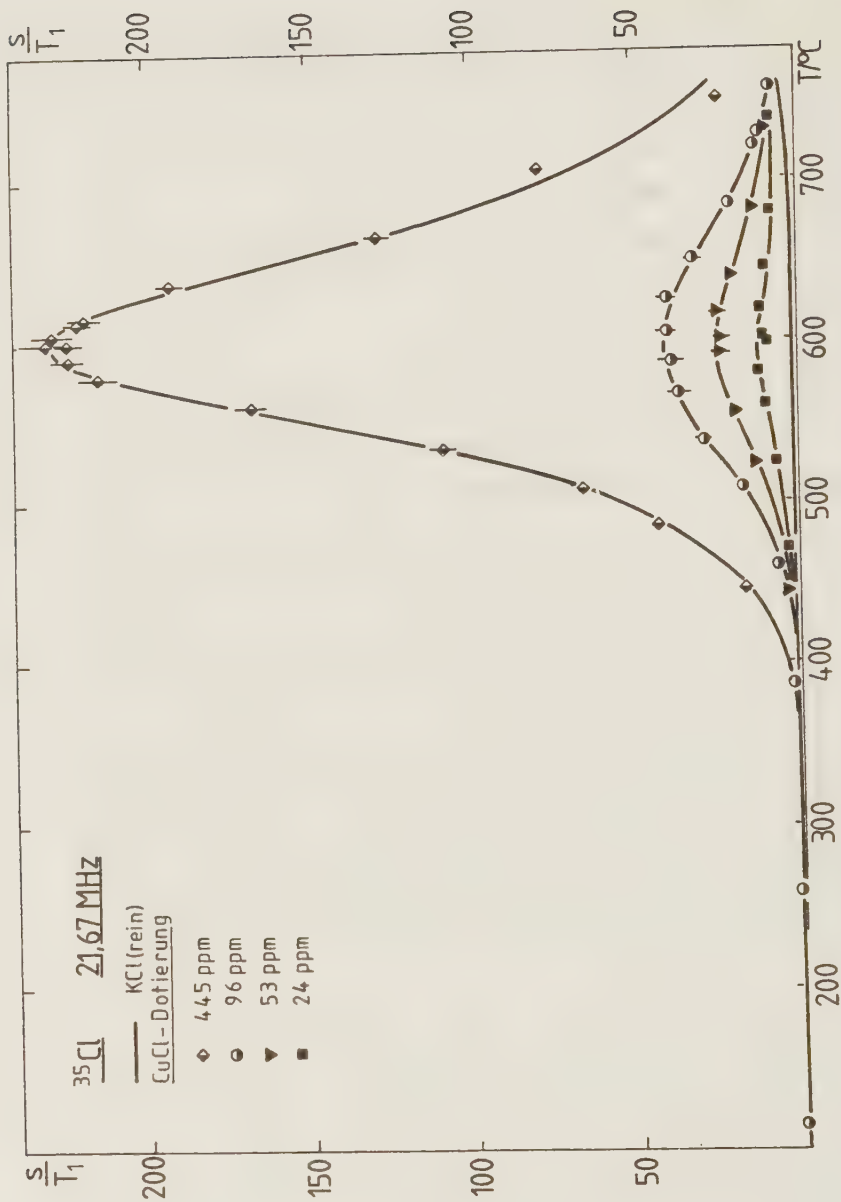


Abb. 6.21.: Spin-Gitter-Relaxationsrate $1/T_1$ von ^{35}Cl in CuCl-dotiertem KCl in Abhängigkeit von der Temperatur T

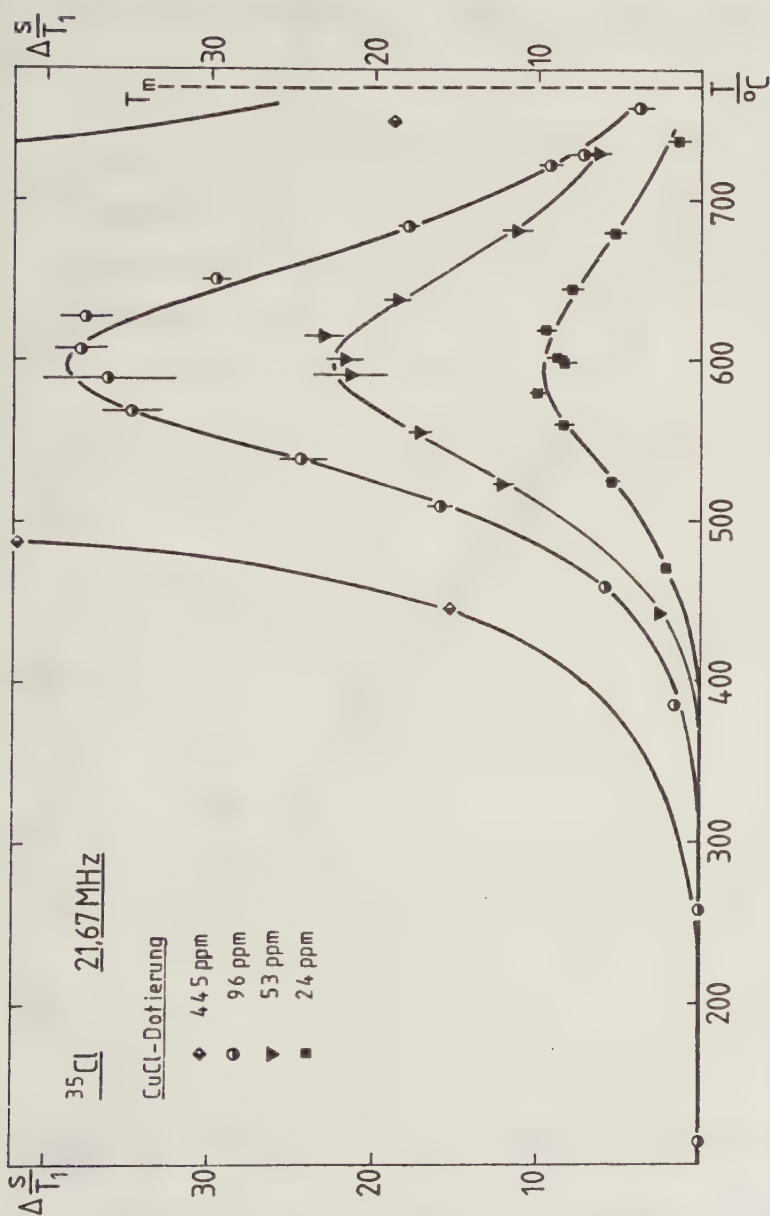


Abb. 6.22.: Reduzierte Spin-Gitter-Relaxationsrate von ^{35}Cl in CuCl-dotiertem KCl in Abhängigkeit von der Temperatur T

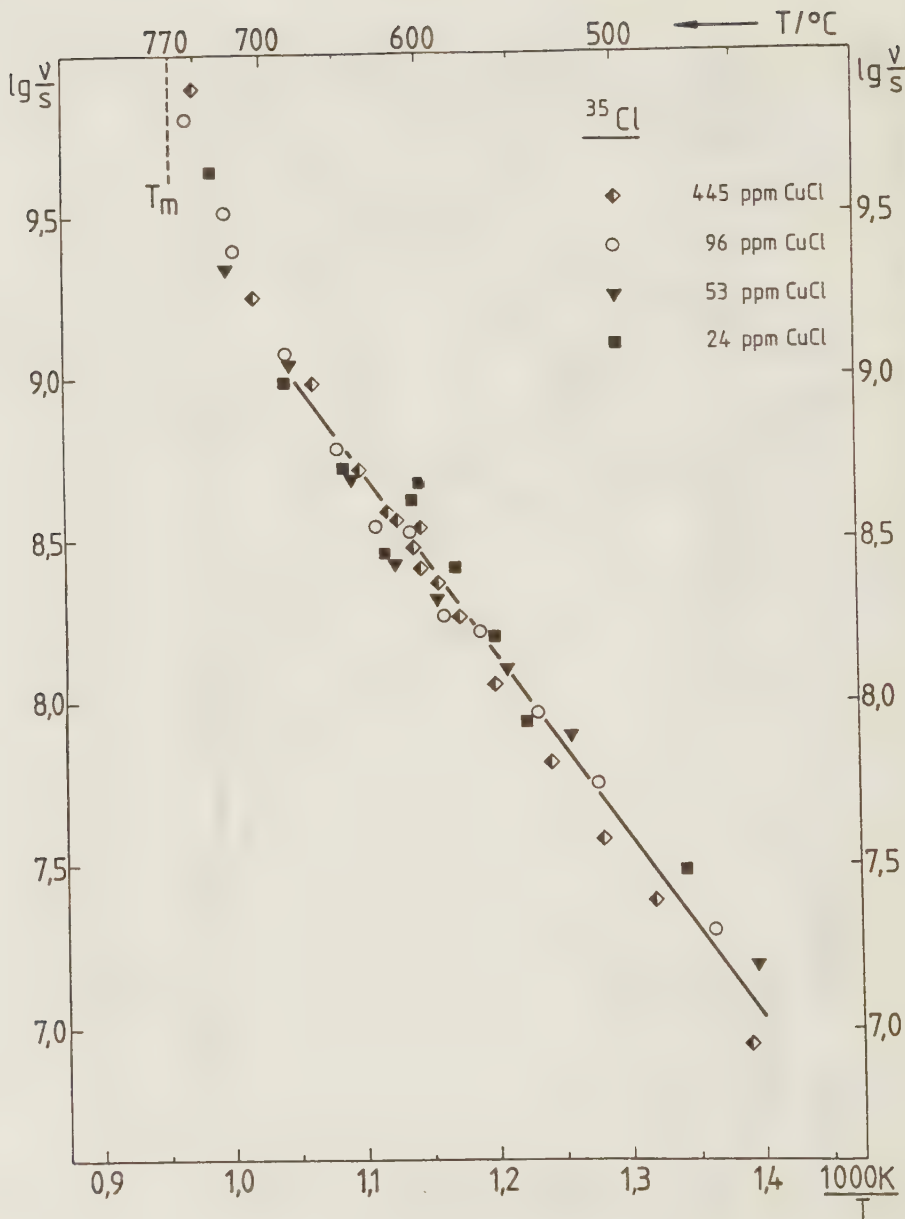


Abb. 6.23.: Sprungfrequenzen $\nu(\text{Cu}^+)$ in KCl in Abhängigkeit von der Temperatur T

Diese Aktivierungsenergie ist nur wenig größer als die für den Cu^+ -Sprung in KBr (0,99 eV).

Die strikte lineare Abhängigkeit der reduzierten Relaxationsrate am Maximum $\Delta(1/T_1)^*$ von der Cu^+ -Konzentration x_f wird auch bei den vorliegenden Messungen am ^{35}Cl -Kern gefunden. Die folgende Geradengleichung gibt diesen linearen Zusammenhang mit einem Korrelationskoeffizienten von $r = 0,99935$ wieder:

$$\Delta(1/T_1)^* = -6,50 + 0,527 \cdot x_f \text{ (s}^{-1}\text{)} \quad (6.2.3.)$$

In Tabelle 6.12. sind die experimentell ermittelten $\Delta(1/T_1)^*$ -Werte mit den dazugehörigen Dotierungskonzentrationen aufgeführt.

Nr.	Symbol	$\Delta(1/T_1)^* \text{ (s}^{-1}\text{)}$	$x_f \text{ (ppm)}$
786	◆	229 ± 20	445 ± 22
653	●	39 ± 5	96 ± 8
654	▼	23 ± 3	53 ± 4
655	■	10 ± 2	24 ± 2

Tab. 6.12.: Höhe der Relaxationsmaxima $\Delta(1/T_1)^*$ in KBr und CuBr-Dotierungskonzentrationen x_f

Eine ausführliche Diskussion dieses Sachverhaltes, der in Abbildung 6.26. (S. 155) auch graphisch dargestellt ist, ist in Abschnitt 6.2.5. zu finden.

6.2.3. Weitere Spin-Gitter-Relaxationsmessungen an KCl

Kernresonanzmessungen an KCl sind aus der Literatur mit Ausnahme zweier Diplomarbeiten von Grünendahl (29) und Ruhrberg (104) über T_1 -Messungen am ^{35}Cl -Kern in reinem und dotiertem KCl nicht bekannt. Grünendahl hat grob die Temperatur T^* am Relaxationsmaximum von Cu^+ -dotiertem KCl zu $T^* \approx 620^\circ\text{C}$ bestimmt. Eine Dotierung von 100 ppm NaCl in KCl ergab weder ein Relaxationsmaximum verursacht von Leerstellen, noch eines, das durch die Na^+ -Ionen selbst erzeugt wird. Zu beobachten war nur ein kleiner Anstieg der Relaxationsrate bei hohen Temperaturen, wie dies auch Phan Thanh Liem (69) bei T_1 -Messungen am ^{81}Br -Kern in Na^+ -dotiertem KBr festgestellt hatte. Recht ausführlich hat Grünendahl CaCl_2 -dotiertes KCl untersucht. Eine Dotierung von 16 ppm CaCl_2 verursachte ein Leerstellenmaximum bei $T^* = 327^\circ\text{C}$ mit einer Höhe von $\Delta(1/T_1)^* = 1,7 \text{ s}^{-1}$. Eine Konzentration von 60 ppm CaCl_2 führte zu einer leichten Verschiebung des Maximums zu $T^* = 348^\circ\text{C}$ und einer Höhe von $5,7 \text{ s}^{-1}$. Dies entspricht in erster Näherung einer linearen Abhängigkeit von $\Delta(1/T_1)^*$ und x_f . CaCl_2 scheint also in KCl besser löslich zu sein als SrBr_2 in KBr. Das ist ein Hinweis darauf, daß die im Falle des Sr^{2+} -dotierten KBr gefundene Abweichung von der Linearität $\Delta(1/T_1)^* - x_f$ kein Ausdruck eines komplizierten Wanderungsmechanismus, sondern lediglich durch mangelnde Löslichkeit bedingt ist, wie dies bereits im Abschnitt 6.1.2.4. angesprochen wurde. Ein Maximum, das durch die Bewegung der Ca^{2+} -Ionen verursacht wird, wurde von Grünendahl nicht beobachtet, die Relaxationsrate steigt zu hohen Temperaturen nur steil an.

In der Arbeit von Ruhrberg¹⁾ sind die Ergebnisse der T_1 -Messungen am ^{35}Cl -Kern in Ag^+ -, Li^+ - und Tl^+ -dotiertem KCl beschrieben. Die Bewegung der Ag^+ -Ionen verursacht ein Relaxationsmaximum, das nur noch angedeutet zu erkennen ist und dicht am Schmelzpunkt des KCl bei $T^* = 760 \pm 10^\circ\text{C}$ liegt. 100 ppm Ag^+ -Ionen erzeugen eine Größe $\Delta(1/T_1)^* = 90 \text{ s}^{-1}$. Die Diffusion der Li^+ -Ionen macht sich durch ein erheblich kleineres Relaxationsmaximum bei $T^* = 730 \pm 5^\circ\text{C}$ mit $\Delta(1/T_1)^* = 10 \text{ s}^{-1}$ bei $x_f = 100 \text{ ppm}$ bemerkbar. Die Aktivierungsenergie für den Ag^+ - und Li^+ -Sprung ist etwa gleich groß und beträgt $E_a(\text{Ag}^+, \text{Li}^+) = 1,65 \pm 0,15 \text{ eV}$. Tl^+ -Ionen in KCl nehmen keinen Einfluß auf den Verlauf der Spin-Gitter-Relaxationsrate von ^{35}Cl .

Damit ergibt sich hinsichtlich der Cu^+ -, Ag^+ -, Li^+ - und Tl^+ -Dotierungen in KCl ein den Verhältnissen in KBr sehr ähnliches Bild. Auch in KCl ist das Ag^+ -Maximum bei gleicher Fremdionenzahl etwa doppelt so groß wie das Cu^+ -Maximum, Li^+ -Ionen erzeugen ein gegenüber den Cu^+ -Ionen um den Faktor 4 kleineres Maximum.

6.2.4. Vergleich mit Tracer-, Optischen- und Leitfähigkeitsmessungen

Zur Bestimmung des Diffusionskoeffizienten der Cl^- -Ionen liegen Tracermessungen am ^{36}Cl -Isotop von Laurent und Bénard (85) sowie von Fuller (110) vor. Die zuerst genannten Autoren haben auch die Selbstdiffusion der K^+ -Ionen am ^{42}K -Isotop gemessen.

¹⁾ Frau U. Ruhrberg stellte diese Daten bereits vor Vollendung ihrer Diplomarbeit zur Verfügung. Dafür sei ihr herzlich gedankt.



Abb. 6.24.: Eine Übersicht zur Spin-Gitter-Relaxation von ^{35}Cl in dotiertem KCl

¹⁾Eigene Messungen, ²⁾Messungen Grünendahl (29), ³⁾Messungen Ruhrberg (104)

Die Ergebnisse aller in diesem Abschnitt zitierten Messungen sind in der Abbildung 6.25. dargestellt. In Analogie zu den Diffusionsuntersuchungen in KBr ist das Cl^- -Wirtsion im KCl das langsamste von allen, das Wirtskation K^+ bewegt sich in reinem KCl nur wenig schneller.

Gründig (90) hat den Cu^+ -Diffusionskoeffizienten in KCl mit Hilfe der in Abschnitt 6.1.3.3. beschriebenen optischen Methode bestimmt. Bei 500°C stimmt dieser mit dem aus den T_1 -Messungen errechneten Wert gut überein, bei höheren Temperaturen stellt Gründig eine etwas schnellere Diffusion fest als sie in dieser Arbeit gemessen wurde. Auch Haneda (108) hat die Cu^+ -Diffusion in KCl mit einer optischen Methode verfolgt und gibt einen Diffusionskoeffizienten an, der etwa um den Faktor 5,6 größer ist als der aus T_1 -Messungen stammende. Auch die Angaben über die Aktivierungsenergien des Cu^+ -Sprunges sind recht unterschiedlich: 1,10 eV (eigene Messung); 1,23 eV (Haneda); 1,35 eV (Gründig). Der Grund für diese Differenzen liegt sicherlich in der bereits angesprochenen Beobachtung, daß $\log v(\text{Cu}^+)$ bei hohen Temperaturen nicht mehr linear zu $1/T$ anwächst, der Sprungmechanismus der Cu^+ -Ionen ist nicht über den gesamten Temperaturbereich von 400 bis 770°C durch eine einzige Aktivierungsenergie zu beschreiben.

Der Diffusionskoeffizient von Li^+ in KCl wird von Murin et al. (109) im Temperaturbereich von 550 bis 720°C mit

$$D(\text{Li}^+, \text{KCl}) = (46,5 \pm 10,0) \exp \left[- \frac{(1,60 \pm 0,01) \text{eV}}{kT} \right] \left(\frac{\text{cm}^2}{\text{s}} \right)$$

(6.2.4.)

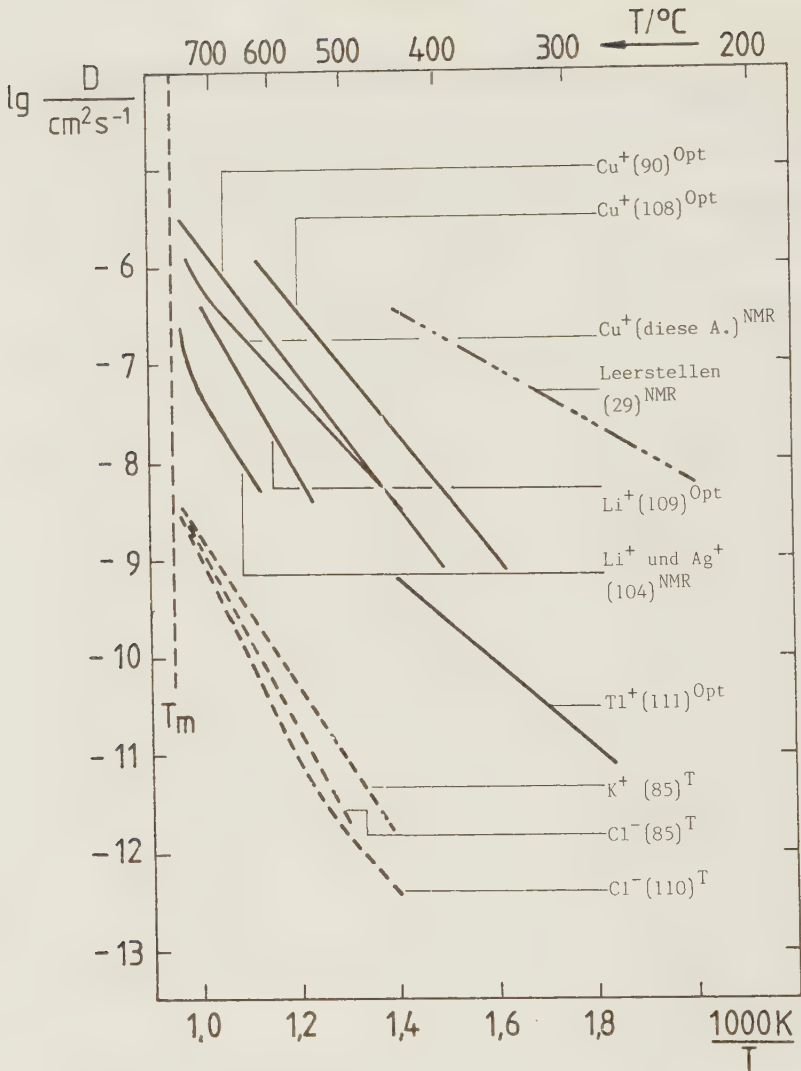


Abb. 6.25.: Diffusionskoeffizienten D in KCl in Abhängigkeit von der Temperatur T

T: Tracermessungen, Opt: Optische Messungen, NMR: Kernresonanzmessungen

----- Diffusion der freien Leerstellen, — Diffusion von Fremdionen, - - - - - Diffusion von Wirtsionen

angegeben. Li^+ -Ionen diffundieren danach etwas langsamer als Cu^+ -Ionen, aber erheblich schneller als die K^+ -Wirtskationen. Dies stimmt mit den T_1 -Messungen von Ruhrberg (104) überein.

Spektrophotometrische Messungen des Tl^+ -Diffusionskoeffizienten stammen von Reisfeld et al. (111); die Autoren führten allerdings nur Messungen im Temperaturbereich von 250 bis 450°C durch und geben folgendes Ergebnis an:

$$D(\text{Tl}^+, \text{KCl}) = 1,04 \cdot 10^{-3} \exp \left[- \frac{0,88 \text{ eV}}{kT} \right] \left(\frac{\text{cm}^2}{\text{s}} \right) \quad (6.2.5.)$$

Danach diffundieren Tl^+ -Ionen etwa gleich schnell wie Li^+ - und Ag^+ -Ionen, was aber mit den T_1 -Messungen nicht vereinbar ist.

KCl ist mit der Methode der Ionenleitfähigkeit sehr häufig untersucht worden, sei es in reiner Form oder mit zweiwertigen Zusätzen (112 - 117). Leider existiert keine Leitfähigkeitsuntersuchung an KCl, das mit monovalenten Fremdionen dotiert wurde. Da in diesem Abschnitt aber die Diffusion einwertiger Fremdionen, insbesondere der Cu^+ -Ionen in KCl diskutiert wird, sind die vorliegenden Leitfähigkeitsmessungen für diesen Zweck nur von geringer Aussagekraft und werden hier nicht weiter erläutert. Zu erwähnen ist nur, daß Acuña und Jacobs (112) nach Auswertung ihrer Leitfähigkeitsmessungen an reinem KCl Diffusionskoeffizienten für K^+ und Cl^- angeben, die mit den Ergebnissen der Tracermessungen (85,110) sehr gut übereinstimmen.

6.2.5. Intensität der Quadrupolrelaxation in KCl

Intensitätsuntersuchungen der Quadrupolrelaxation des ^{35}Cl -Kerns in KCl sind in dieser Arbeit nur für CuCl-Dotierungen durchgeführt worden. In Abschnitt 6.2.2. wurde bereits die lineare Abhängigkeit der Höhe der Relaxationsmaxima von der Cu^+ -Konzentration festgestellt. Dieses Ergebnis ist in der Abbildung 6.26. noch einmal graphisch dargestellt; da sich die Linearität über einen großen Konzentrationsbereich erstreckt, wurde ein logarithmischer Maßstab gewählt.

Berechnet man nach dem Punktladungsmodell (Gleichung 6.1.22.) die Größe $\Delta(1/T_1)^*$ für $x_f = 1 \cdot 10^{-4}$ und für eine Meßfrequenz $\nu_L = 21,67$ MHz mit den in Tabelle 3.1. angegebenen Daten sowie $p = 0,528$ (103), ergibt sich für eine Elementarladung auf einem Gitter- bzw. Zwischengitterplatz:

$$\Delta(1/T_1)^* (\text{Gitterplatz}) = 23,4 \text{ s}^{-1} \quad (6.2.6.a)$$

$$\Delta(1/T_1)^* (\text{Zwischengitter}) = 36,0 \text{ s}^{-1} \quad (6.2.6.b)$$

Der experimentell ermittelte Wert beträgt:

$$\Delta(1/T_1)^* (\text{experimentell}) = 46,2 \text{ s}^{-1} \quad (6.2.6.c)$$

Daraus läßt sich nach der Definition in Gleichung (6.1.24.) und (6.1.25.) die effektive Punktladungszahl Z_{eff} ableiten:

$$Z_{\text{eff}} (\text{Cu}^+, \text{Gitterplatz}) = 1,41 \quad (6.2.7.a)$$

$$Z_{\text{eff}} (\text{Cu}^+, \text{Zwischengitter}) = 1,28 \quad (6.2.7.b)$$

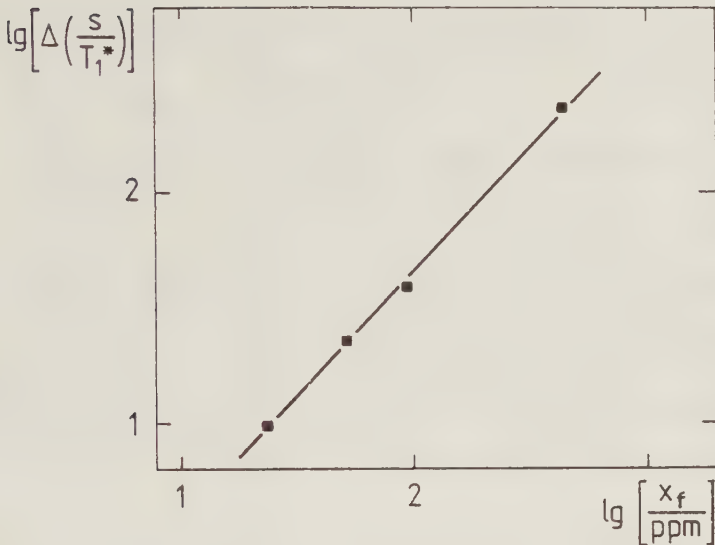


Abb.6.26.: Abhängigkeit der Höhe der Relaxationsmaxima $\Delta(1/T_1)^*$ in KCl von der Cu^+ -Konzentration x_f in logarithmischer Darstellung

Ein Vergleich mit der Intensität der Quadrupolrelaxation in Cu^+ -dotiertem KBr zeigt, daß die Zahl der effektiven Punktladungen für Cu^+ -Dotierungen in KCl und für Cu^+ in KBr fast gleich groß ist. Die im Abschnitt (6.1.4.) diskutierte Aussage, daß das Cu^+ -Ion durch seinen kovalenten Bindungsanteil eine so große Feldgradientenschwankung verursacht, wird auch durch dieses Ergebnis gestützt. Aufgrund der gut übereinstimmenden effektiven Punktladungszahlen sollte zu erwarten sein, daß das Cu^+ -Ion in KCl dem gleichen Sprungmechanismus folgt wie Cu^+ in KBr.

6.2.6. Diskussion der Meßergebnisse

Um aufgrund der vorliegenden experimentellen Daten einen Vorschlag für einen Diffusionsmechanismus der Cu^+ -Ionen in KCl auszuarbeiten, muß zunächst summarisch festgestellt werden, daß die wesentlichen Meßergebnisse qualitativ die gleichen sind, die bereits für Cu^+ -dotiertes KBr diskutiert wurden: Nur ein Cu^+ -Relaxationsmaximum, kein Leerstellenmaximum, Linearität von $\Delta(1/T_1)^*$ und $x_f(\text{Cu}^+)$, die effektive Punktladungszahl ist von gleicher Größe wie die für Cu^+ -dotiertes KBr. Ein Vergleich von Kernresonanz- und Tracermessungen zeigt, daß die Cu^+ -Ionen in KCl bei 600°C etwa 800-mal schneller diffundieren als die K^+ -Wirtsionen. Man findet:

$$\frac{\nu^{\text{NMR}}(\text{Cu}^+)}{\nu(\text{K}^+)} = 800 \quad (6.2.8.)$$

Die Cu^+ -Ionen sind in KCl also ähnlich schnell wie in KBr.

Die einzige, qualitativ neue Erkenntnis besteht darin, daß die Temperaturabhängigkeit der Cu^+ -Sprungfrequenz in KCl nur bis zu einer Temperatur von 680°C durch eine einzige Aktivierungsenergie beschrieben werden kann. Diese Beobachtung deutet darauf hin, daß sich oberhalb dieser Temperatur der Diffusionsmechanismus ändert oder durch einen zweiten überlagert wird.

Da auch aus der Literatur keine weiterführenden Erkenntnisse bekannt sind, kann als Mechanismus für die Cu^+ -Diffusion in KCl nur der vorgeschlagen werden, der bereits für die Bewegung der Cu^+ -Ionen in KBr ausführlich diskutiert wurde (siehe Abschnitt 6.1.5., S. 129). Für die Diffusion in KCl muß ergänzend

hinzugefügt werden, daß oberhalb einer Temperatur von 680°C möglicherweise einem zweiten Mechanismus, - wahrscheinlich dem Zwischengittermechanismus -, ein stärkeres Gewicht zukommt als dies bei niedrigeren Temperaturen der Fall ist.

6.2.7. Zusammenfassung der Resultate für KCl

In reinem und in CuCl-dotiertem KCl wurden Messungen der Spin-Gitter-Relaxationszeit T_1 am ^{35}Cl -Kern im Temperaturbereich von 70 bis 760°C durchgeführt. Bis zu einer Temperatur von 600°C wird T_1 in reinem KCl ausschließlich durch Gitterschwingungen bestimmt, die Relaxationsrate $1/T_1$ steigt linear mit T^2 an.

Messungen an Cu^+ -dotiertem KCl ergeben ein Maximum der Relaxationsrate bei $T^* = 597 \pm 5^\circ\text{C}$, das durch die Diffusion der Cu^+ -Ionen verursacht wird. Die Höhe des Maximums $\Delta(1/T_1)^*$ ist proportional zur Cu^+ -Konzentration.

Abweichend von den T_1 -Messungen für KBr kann für Cu^+ -dotiertes KCl die Temperaturabhängigkeit der Cu^+ -Sprungfrequenz nur unterhalb einer Temperatur von 680°C durch eine einzige Aktivierungsenergie $E_a(\text{Cu}^+) = 1,10 \pm 0,08 \text{ eV}$ und der Diffusionskoeffizient durch die Gleichung

$$D^{\text{NMR}}(\text{Cu}^+) = 0,23 \exp \left[- \frac{(1,10 \pm 0,08) \text{ eV}}{kT} \right] \left(\frac{\text{cm}^2}{\text{s}} \right)$$

beschrieben werden. Ein Vergleich mit Literaturdaten (85,104) führt zu folgenden Abschätzungen:

$$D^{\text{NMR}}(\text{Cu}^+) \approx 800 \cdot D(\text{K}^+)$$

und

$$D(\text{Cu}^+) > D(\text{Ag}^+) \approx D(\text{Li}^+) > D(\text{Tl}^+) , \quad D(\text{K}^+)$$

Für die Cu^+ -Diffusion in KCl unterhalb einer Temperatur von 680°C wird der gleiche Mechanismus vorgeschlagen wie im Falle der Cu^+ -Diffusion in KBr. Oberhalb von 680°C wird dieser Mechanismus möglicherweise durch einen zweiten, wahrscheinlich einen Zwischengittermechanismus, überlagert.

6.3. Diffusion in LiCl

6.3.1. Spin-Gitter-Relaxation in reinem LiCl

Wie im Abschnitt 5.3. bereits berichtet wurde, waren die Schmelzkörper aus getrocknetem LiCl von Schmutzpartikeln, - vermutlich pyrolytisch entstandener Kohlenstoff -, durchsetzt. Um zu überprüfen, ob diese Verunreinigungen einen Einfluß auf die T_1 -Messungen haben, wurde T_1 sowohl an verunreinigten als auch an nachgereinigten Proben (siehe Abschnitt 5.3.) gemessen. In Tabelle 6.13. sind die durchgeführten Meßreihen aufgelistet.

Die Ergebnisse der T_1 -Messungen sind aus den Abbildungen 6.27. bis 6.29. zu ersehen. Bei einer relativ niedrigen Temperatur von etwa 110°C fällt ein Maximum im Relaxationsverlauf auf (Abb. 6.28.), das der Bewegung von freien Leerstellen zugeordnet werden muß. Dazu muß gesagt werden, daß im Bereich dieses Maximums der Magnetisierungsverlauf nicht einem Zeitgesetz erster Ordnung folgte. Da aber auch kein eindeutig

Nr.	Symbol	Herstellungsart	Meßfrequenz
717	▲	keine C-Abtrennung, 1 x geschmolzen Fremdpräparation ¹⁾	21,67 MHz
742	◆		21,67 MHz
637	●		21,67 MHz
657	▽	vorherige C-Abtrennung 1 x geschmolzen Eigenpräparation	21,67 MHz
669	□		21,67 MHz
670	○		21,67 MHz
689	◐		5,00 MHz

Tab. 6.13.: Meßprogramm LiCl (rein)

doppelt-exponentielles Zeitgesetz vorlag, war T_1 außerordentlich schwierig zu bestimmen. Offensichtlich führten die Verunreinigungen im LiCl zu so inhomogen verteilten Gitterfehlern, daß das Relaxationsverhalten der ^{35}Cl -Kerne sehr kompliziert wurde. Eine Nachreinigung des LiCl führte dann zu einem erheblich kleineren, vor allem aber eindeutig bestimmbareren Relaxationsmaximum, da der Magnetisierungsverlauf in diesem Fall zweifelsfrei doppelt-exponentiell war und T_1 sicher bestimmt werden konnte. Im übrigen Temperaturbereich bis zu 600°C konnte T_1 aus einem Zeitgesetz erster Ordnung errechnet werden. Da die Relaxationsrate $1/T_1$ bei der Messung an nachgereinigten Proben zu hohen Temperaturen hin auch stark anstieg, wurden sämtliche nachfolgenden Messungen an gereinigtem LiCl vorgenommen.

¹⁾ Die T_1 -Messungen an nicht vorgereinigtem LiCl wurden von Frau Dipl.-Chem. A. Lawitzki, Lehrstuhl für Physikalische Chemie I, Ruhr-Universität Bochum, durchgeführt und die Ergebnisse dankenswerterweise zur Verfügung gestellt.

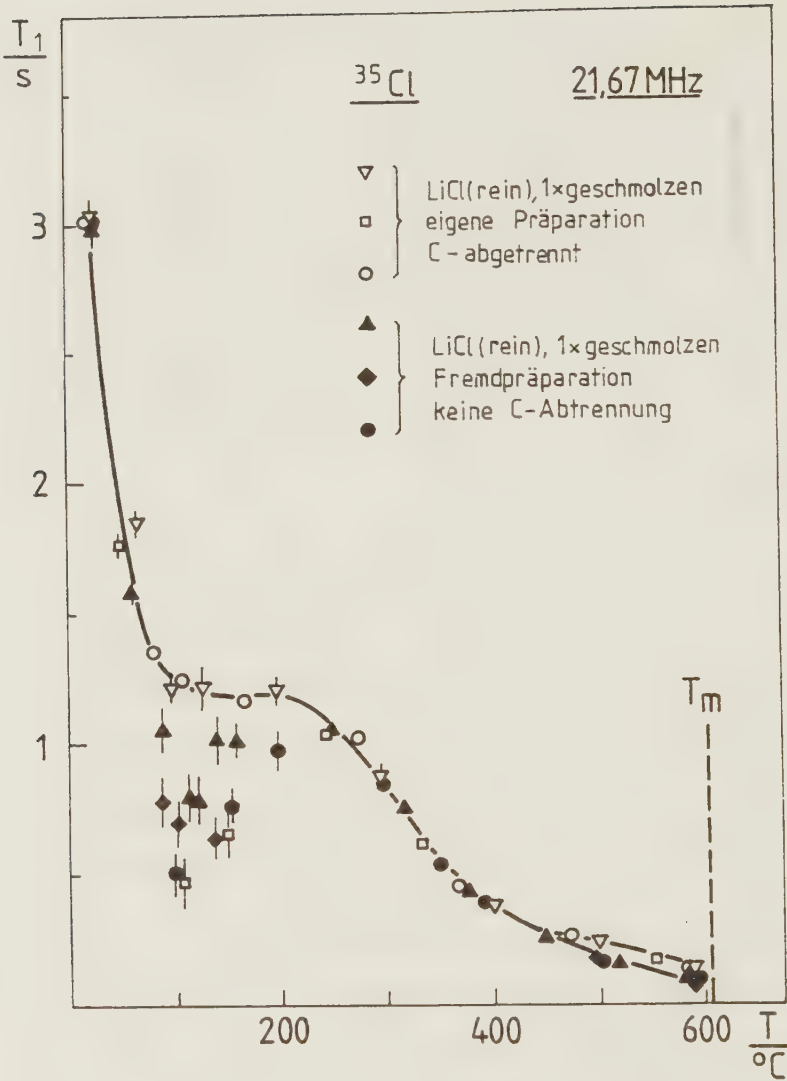


Abb. 6.27.: Spin-Gitter-Relaxationszeit T_1 von ^{35}Cl in undotiertem LiCl in Abhängigkeit von der Temperatur T

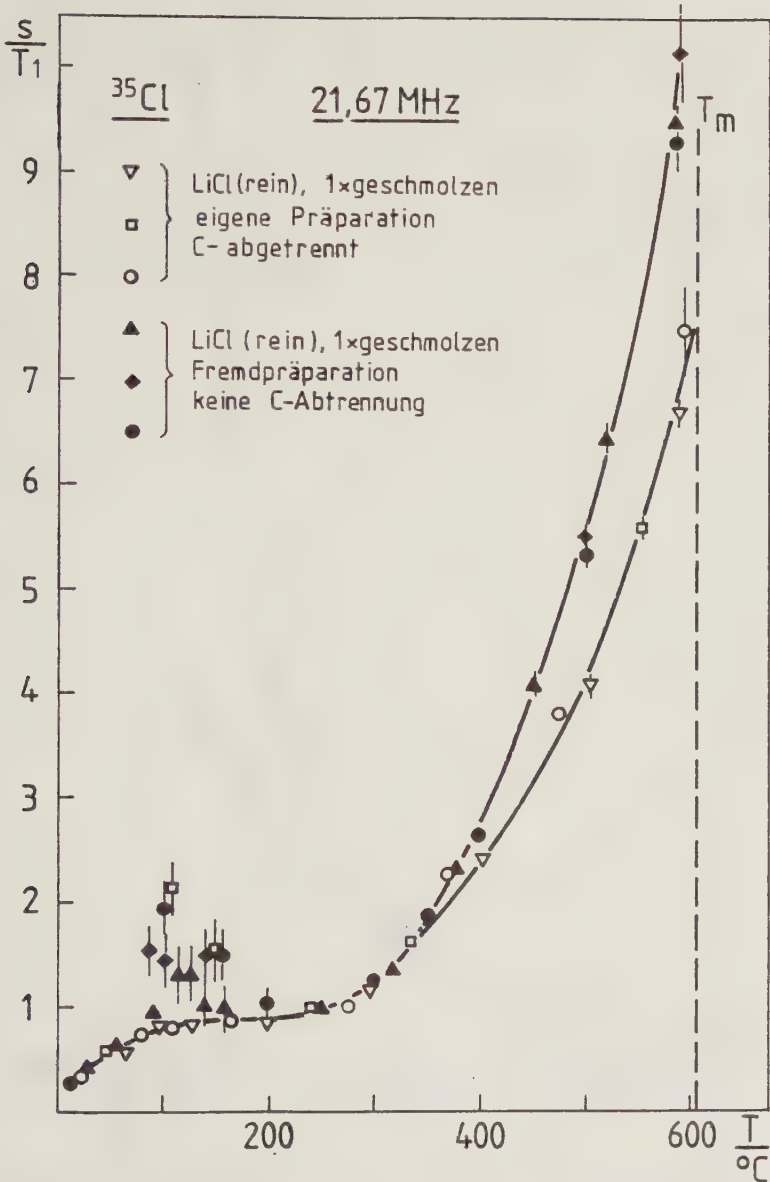


Abb. 6.28.: Spin-Gitter-Relaxationsrate $1/T_1$ von ^{35}Cl in undotiertem LiCl in Abhängigkeit von der Temperatur T

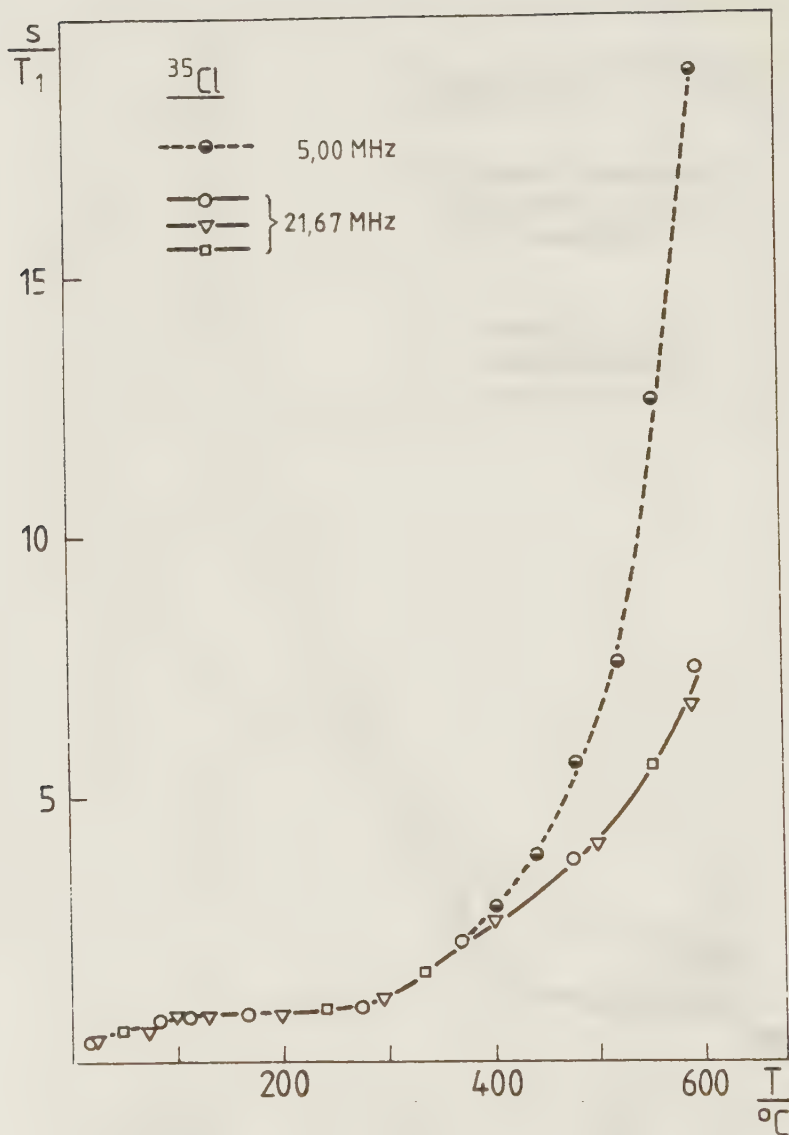


Abb. 6.29.: Temperaturabhängigkeit der Spin-Gitter-Relaxationsrate $1/T_1$ von ^{35}Cl in undotiertem LiCl bei unterschiedlichen Meßfrequenzen

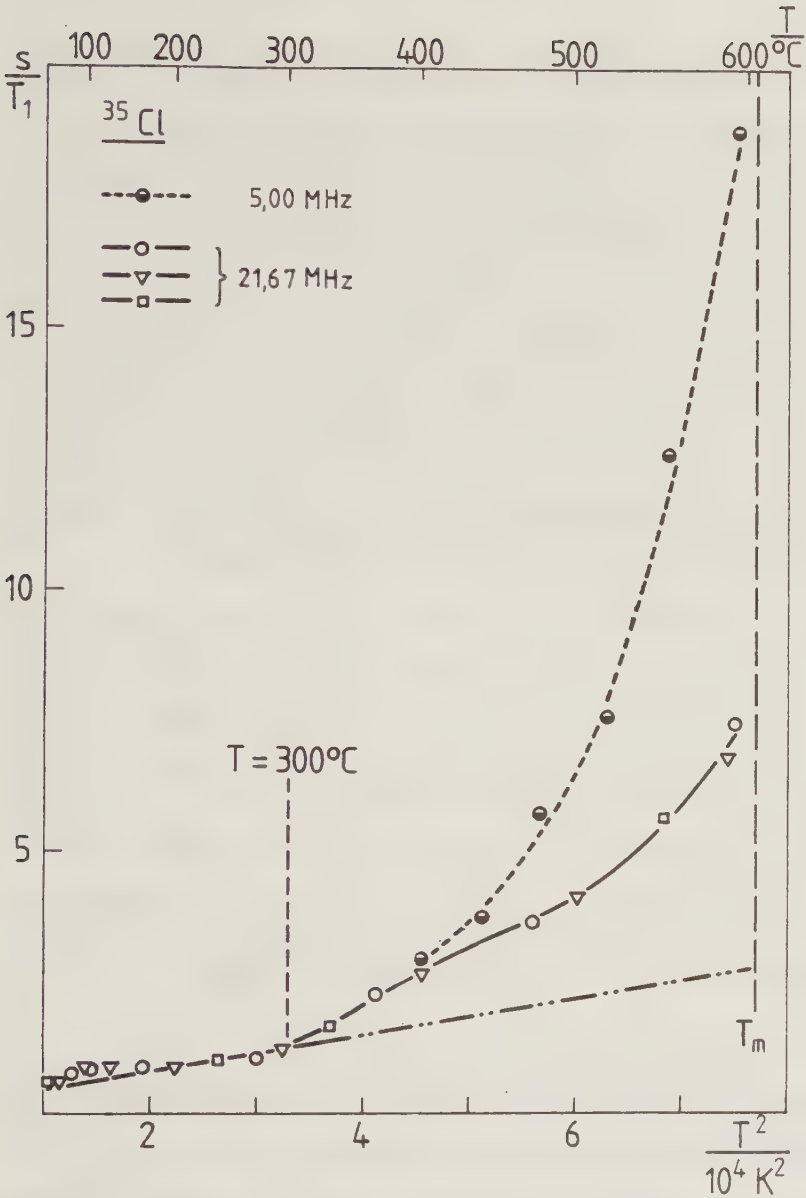


Abb. 6.30.: T^2 -Abhängigkeit der Spin-Gitter-Relaxationsrate $1/T_1$ von ^{35}Cl in undotiertem LiCl

--- extrapolierter Gitterschwingungsanteil $(1/T_1)_g$

Die Relaxationszeit von ^{35}Cl in "reinem" LiCl beträgt bei einer Meßfrequenz von 21,67 MHz und einer Temperatur von 25°C $3,0 \pm 0,1$ s und fällt auf $0,13 \pm 0,01$ s bei 595°C ab (Abb. 6.27.). Dies entspricht einer Relaxationsrate von $0,33 \pm 0,01$ s^{-1} bei 25°C und $7,5 \pm 0,5$ s^{-1} bei 595°C (Abb. 6.28.). Trotz der Nachreinigung des LiCl ist im Temperaturbereich von 110°C noch ein flaches Relaxationsmaximum zu erkennen, das durch die Bewegung der Leerstellen, die von zweiwertigen Verunreinigungen erzeugt werden, hervorgerufen wird. Laut Garantieschein des Herstellers beträgt der Gesamtgehalt an zweiwertigen Verunreinigungen maximal 14 ppm (siehe Abschnitt 5.1.). Dieser Gehalt reicht offensichtlich aus, um die T_1 -Messungen zu beeinflussen.

Ab einer Temperatur von 380°C hängt T_1 auch von der Meßfrequenz ab und beträgt bei 590°C und einer Frequenz von 5,00 MHz 19 ± 5 s^{-1} (Abb. 6.29.). Aufgrund des Leerstellenmaximums bei 110°C ist es recht schwierig, eine lineare T^2 -Abhängigkeit der Relaxationsrate bei tiefen Temperaturen zu erkennen. Dies wird aus der Abbildung 6.30. deutlich, in der versucht wurde, aus dem näherungsweise linearen Verlauf von $1/T_1$ in Abhängigkeit von T^2 unterhalb von 300°C den Gitterschwingungsanteil $(1/T_1)_g$ für hohe Temperaturen zu extrapolieren. Eine Angabe von $(1/T_1)_g$ in Form einer Geradengleichung nach Kranendonk, wie sie für KCl und KBr problemlos errechnet werden konnte, ist in diesem Fall nicht sinnvoll; dazu wären weitere T_1 -Messungen bei tieferen Temperaturen notwendig.

6.3.2. Spin-Gitter-Relaxation in CuCl-dotiertem LiCl

Ebenso wie in KBr und KCl ist die Bewegung der Cu^+ -Ionen auch in LiCl mit Hilfe von T_1 -Messungen am ^{35}Cl -Kern zu verfolgen. Messungen an vier verschiedenen CuCl-Dotierungen (siehe Tabelle 6.14.) führten bei einer Meßfrequenz von 21,67 MHz zu Relaxationsmaxima bei $T^* = 505 \pm 5^\circ\text{C}$, eine Änderung der Frequenz auf 5,00 MHz verschob das Maximum zu tiefen Temperaturen auf $T^* = 445 \pm 5^\circ\text{C}$. Die Meßergebnisse sind in den Abbildungen 6.31. und 6.32. graphisch dargestellt.

Nr.	Symbol	CuCl-Dotierung x_f (ppm)	$\Delta(1/T_1)^*$ (s^{-1})	Meßfrequenz (MHz)
683	●	293 ± 15	134 ± 10	21,67
681	■	116 ± 6	53 ± 4	21,67
684	▼	77 ± 4	31 ± 3	21,67
685	◆	45 ± 3	18 ± 3	21,67
686	◆	54 ± 3	97 ± 7	5,00

Tab. 6.14.: Meßprogramm LiCl + CuCl mit Höhenangaben der Relaxationsmaxima in Abhängigkeit von der Dotierungskonzentration x_f

Aus der Existenz des sehr kleinen Leerstellenmaximums bei $T^* = 110^\circ\text{C}$ (Abb. 6.32.) kann nicht zweifelsfrei auf die Schaffung von Leerstellen durch die Cu^+ -Ionen geschlossen werden, da dieses Maximum wahrscheinlich auf die im vorigen Abschnitt 6.3.1. geschilderte Reinheitsproblematik der LiCl-Grundsubstanz

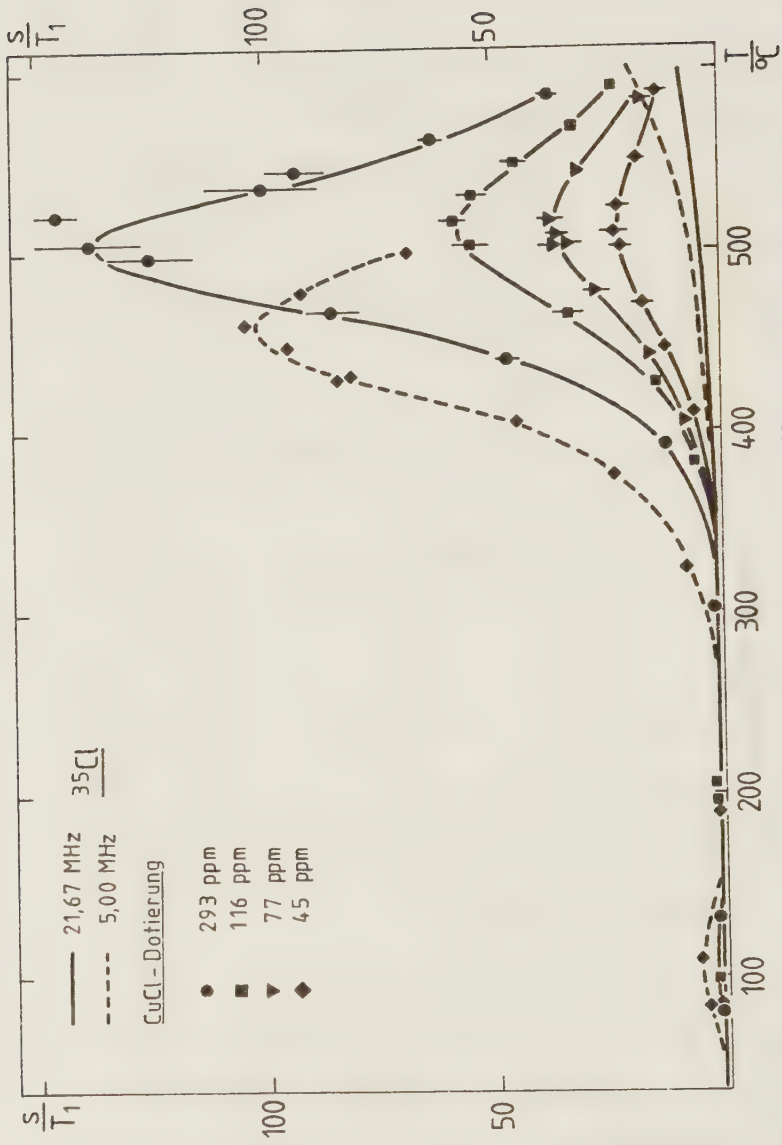


Abb.6.31.: Spin-Gitter-Relaxationsrate $1/T_1$ von ^{35}Cl in CuCl-dotiertem LiCl in

Abhängigkeit von der Temperatur T

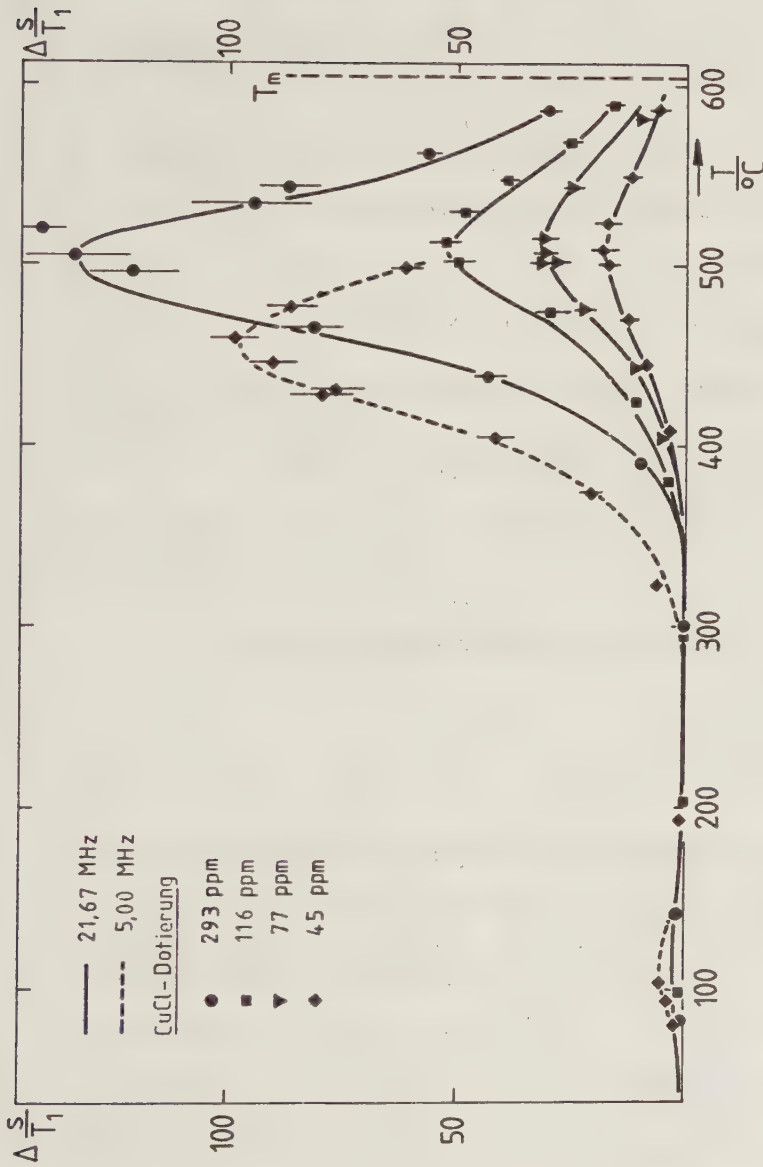


Abb. 6.32.: Reduzierte Relaxationsrate $\Delta(1/T_1)$ von ^{35}Cl in CuCl-dotiertem LiCl
in Abhängigkeit von der Temperatur T

und damit auch die Unsicherheit der Differenzbildung $\Delta(1/T_1)^* = 1/T_1$ (dotiert) - $1/T_1$ (rein) zurückzuführen ist. Die Höhe der Relaxationsmaxima $\Delta(1/T_1)^*$ ist auch im LiCl linear von der Cu^+ -Konzentration abhängig. Mit einem Korrelationskoeffizienten $r = 0,99954$ kann dieser lineare Zusammenhang mit der folgenden Regressionsgeradengleichung wiedergegeben werden:

$$\Delta(1/T_1)^* = -3,5 + 0,471 \cdot x_f \text{ (s}^{-1}\text{)} \quad (6.3.1.)$$

Aus der frequenzabhängigen Verschiebung der Relaxationsmaxima erhält man nach Gleichung (6.1.3.) eine grobe Abschätzung der Aktivierungsenergie für den Cu^+ -Sprung in LiCl:

$$E_a(\text{Cu}^+, \text{LiCl}) = 1,2 \pm 0,2 \text{ eV} \quad (6.3.2.)$$

Die Höhen $\Delta(1/T_1)^*$ für zwei unterschiedliche Meßfrequenzen ω_1 und ω_2 , $\omega_2 > \omega_1$, erfüllen die Forderung (6.1.5.):

$$\frac{\Delta(1/T_1)^*(\omega_1)}{\Delta(1/T_1)^*(\omega_2)} = \frac{\omega_2}{\omega_1} = 4,3 \quad (6.3.3.)$$

Diese Forderung wurde anhand der kleinsten Cu^+ -Konzentration nachgeprüft. Leider war es bei der Probenherstellung nicht gelungen, für beide Meßfrequenzen von 5,00 und 21,67 MHz Proben genau gleicher Cu^+ -Konzentration herzustellen; dies wurde bereits in Abschnitt 5.5. (S. 84) diskutiert. Laut AAS-Analysen betrug der Cu^+ -Gehalt der 5,00 MHz-Probe 54 ppm und der der 21,67 MHz-Probe 45 ppm. Um nun die Forderung (6.3.3.) nachzuprüfen, wird die Höhe $\Delta(1/T_1)^* = 18 \text{ s}^{-1}$ der 21,67 MHz-Messung auf den Cu^+ -Gehalt von 54 ppm zu $\Delta(1/T_1)^* = 18 \cdot 54/45 \approx 22 \text{ s}^{-1}$ korrigiert.

Dann erhält man ein experimentell ermitteltes Verhältnis von

$$\frac{\Delta(1/T_1) \cdot (21,67 \text{ MHz})}{\Delta(1/T_1) \cdot (5,00 \text{ MHz})} = \frac{97}{22} = 4,4 \quad (6.3.4.)$$

was in sehr guter Weise dem Erwartungswert nach Gleichung (6.3.3.) entspricht.

Aus allen fünf Meßreihen wurden mit Hilfe der Spektraldichte nach Torrey die Cu^+ -Sprungfrequenzen unter der Annahme eines Cu^+ -Sprungs von einem Gitterplatz auf einen nächsten Nachbarplatz ($l = a_0/\sqrt{2}$) berechnet. Die Abbildung 6.33. zeigt, daß die Cu^+ -Sprungfrequenz nicht von der Dotierungskonzentration abhängt und ähnlich wie im KCl nicht über den gesamten Temperaturbereich mit einer Aktivierungsenergie zu beschreiben ist. Für Temperaturen unter 550°C läßt sich $\nu(\text{Cu}^+)$ in der Form

$$\nu(\text{Cu}^+, \text{LiCl}) = 5,1 \cdot 10^{16} \exp \left[- \frac{(1,28 \pm 0,15) \text{ eV}}{kT} \right] (\text{s}^{-1}) \quad (6.3.5.)$$

angegeben. Die darin enthaltene Aktivierungsenergie

$E_a(\text{Cu}^+) = 1,28 \pm 0,15 \text{ eV}$ stimmt gut mit der Abschätzung aus (6.3.2.) überein und ist etwas größer als die Energie für den Cu^+ -Sprung in KCl (1,10 eV), was aufgrund des kleineren LiCl-Gitters auch zu verstehen ist.

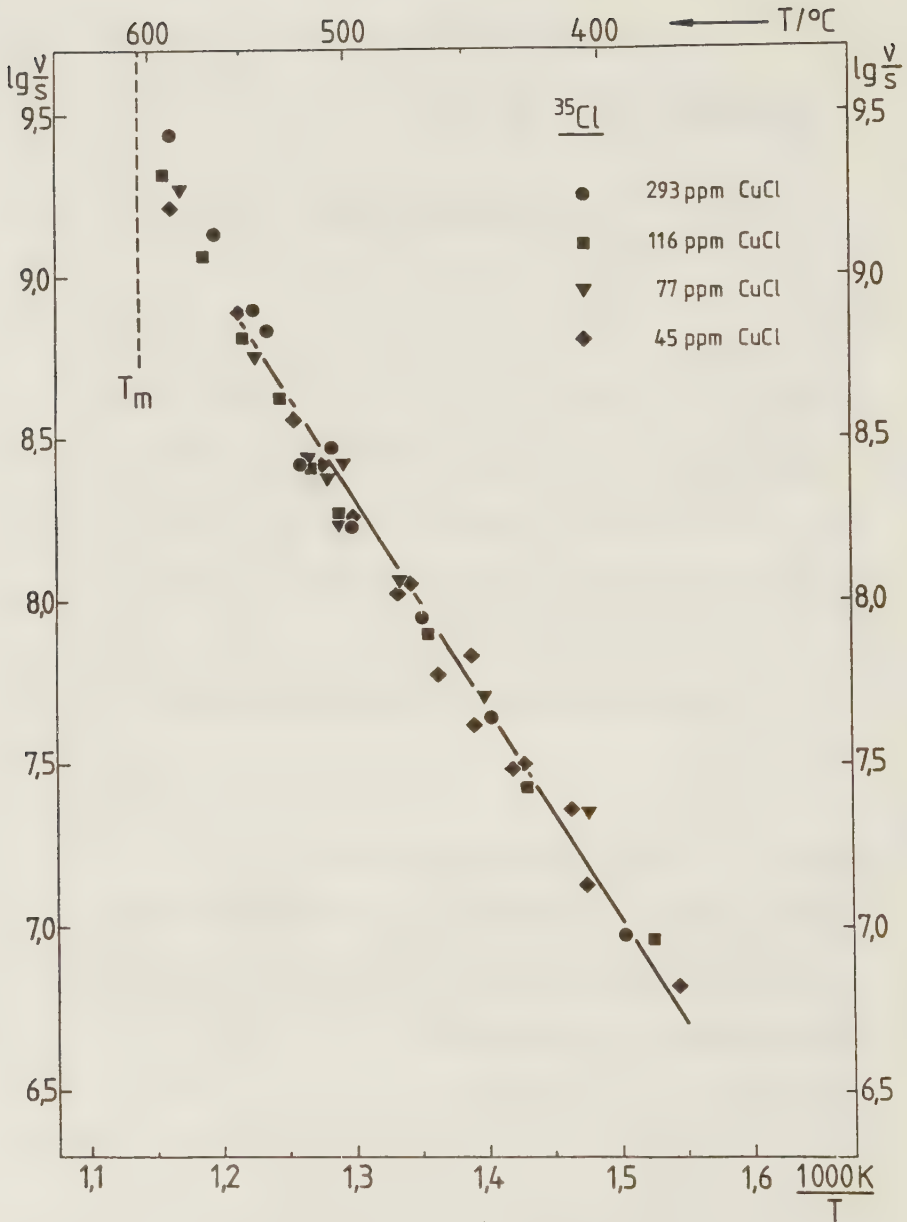


Abb. 6.33.: Sprungfrequenzen $\nu(Cu^+)$ in LiCl in

Abhängigkeit von der Temperatur T

6.3.3. Vergleich mit Breitlinien- und Leitfähigkeitsmessungen

Vergleichsmöglichkeiten mit Literaturdaten über Diffusionsvorgänge in LiCl sind rar. So sind weder vergleichbare T_1 -Messungen noch Tracerexperimente bekannt.

Lingscheidt (118) hat die Linienverschmälerung der ^7Li -Resonanzlinie in reinem, Cu^+ - und Mg^{2+} -dotiertem LiCl gemessen. In reinem LiCl verschmälert die ^7Li -Resonanzlinie zwischen 180 und 300°C von 4,1 G auf 0,1 G; 1000 ppm CuCl-Zusatz beeinflussen diese Verschmälerung in keiner Weise, 1000 ppm MgCl_2 in LiCl hingegen verschieben die Verschmälerung um 150°C in den Temperaturbereich von 40 bis 160°C . Offensichtlich schaffen 1000 ppm Mg^{2+} eine gleiche Zahl von Leerstellen, mit Hilfe derer sich die Li-Ionen schneller bewegen können, wodurch die Linienverschmälerung bei tieferen Temperaturen auftritt. Daraus läßt sich abschätzen, daß bei einem Zusatz von 1000 ppm Cu^+ weniger als 100 ppm Leerstellen erzeugt werden; eine solche Zahl von Leerstellen sollte eine gerade noch signifikant erkennbare Verschiebung der Linienverschmälerung um 15° ausmachen. Diese Verschiebung weist darauf hin, daß höchstens 10% der Cu^+ -Ionen Zwischengitterplätze einnehmen.

Maheshwar Sharon und Pradhananga (119) haben ausführliche Leitfähigkeitsuntersuchungen an reinem sowie mit Sr^{2+} - und Ca^{2+} -dotiertem LiCl durchgeführt. Danach beträgt der Fehlordnungsgrad in LiCl nahe am Schmelzpunkt bei 600°C etwa 10^{-3} , er ist damit genau so hoch wie im LiBr (87) und um eine Zehnerpotenz größer als in KCl und KBr (29,91). Die Autoren geben die

Wanderungsenthalpie der kationischen Leerstellen mit $h_+ = 0,59 \pm 0,03$ eV und die Assoziationsenthalpie h_a eines Sr^{2+} -Ions und einer Leerstelle mit $h_a = 0,61 \pm 0,02$ eV an.

Leitfähigkeitsmessungen an Dotierungen monovalenter Fremationen in LiCl, die für die Interpretation der T_1 -Messungen interessant wären, sind leider nicht bekannt.

6.3.4. Intensität der Quadrupolrelaxation in LiCl

Die bereits festgestellte lineare Abhängigkeit der Intensität der Quadrupolrelaxation, repräsentiert durch die Größe $\Delta(1/T_1)^*$, von der Gitterfehlerkonzentration x_f ist in der Abbildung 6.34. noch einmal in logarithmischer Form graphisch dargestellt. Aus der Regressionsgeraden (6.3.1.) ergibt sich für $x_f = 100$ ppm Cu^+ -Gehalt ein $\Delta(1/T_1)^*$ von:

$$\Delta(1/T_1)^* \text{ (experimentell)} = 43,6 \text{ s}^{-1} \quad (6.3.6.)$$

Die Berechnung der Größe $\Delta(1/T_1)^*$ nach dem Punktladungsmodell (Gleichung 6.1.22.) für $x_f = 100$ ppm, $\nu_L = 21,67$ MHz, $p = 0,456$ (103), $a_0(\text{LiCl}, 500^\circ\text{C}) = 5,234 \cdot 10^{-8}$ cm (102) ergibt mit den in Tabelle 3.1. aufgeführten Daten eine Punktladung auf einem Gitter- bzw. Zwischengitterplatz:

$$\Delta(1/T_1)^* \text{ (Gitterplatz)} = 60,0 \text{ s}^{-1} \quad (6.3.7.a)$$

$$\Delta(1/T_1)^* \text{ (Zwischengitter)} = 92,4 \text{ s}^{-1} \quad (6.3.7.b)$$

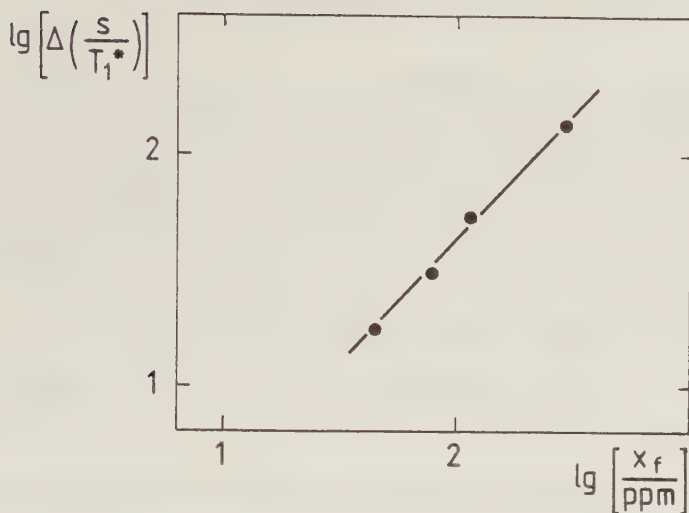


Abb. 6.34.: Abhängigkeit der Höhe der Relaxationsmaxima $\Delta(1/T_1)^*$ in LiCl von der Cu^+ -Konzentration x_f in logarithmischer Darstellung

Daraus errechnet sich eine effektive Punktladungszahl Z_{eff} nach Gleichung (6.1.24.) und (6.1.25.):

$$Z_{\text{eff}} (\text{Cu}^+, \text{Gitterplatz}) = 1,17 \quad (6.3.8.a)$$

$$Z_{\text{eff}} (\text{Cu}^+, \text{Zwischengitter}) = 1,45 \quad (6.3.8.b)$$

6.3.5. Diskussion der Meßergebnisse

Die experimentellen Befunde aus den Kernresonanzmessungen an Cu^+ -dotiertem LiCl sind denen an Cu^+ -dotiertem KBr und KCl sehr ähnlich: Auch in LiCl wird nur ein Relaxationsmaximum der Cu^+ -Bewegung gefunden, hingegen kein eindeutiges Leerstellenmaximum; die Abhängigkeit der Größe $\Delta(1/T_1)^*$ ist auch in LiCl linear zu $x_f(\text{Cu}^+)$. Zu diesen Befunden kommt noch ein wichtiges Ergebnis aus Messungen der Linienbreite, wonach weniger als 10% der dotierten Cu^+ -Ionen freie Leerstellen erzeugen.

Alle diese Ergebnisse zwingen dazu, für die Cu^+ -Diffusion in LiCl ebenfalls den Sprungmechanismus nach Kluge (10) vorzuschlagen, der auch für die Cu^+ -Bewegung in KBr und KCl diskutiert worden ist (siehe Abschnitt 6.1.5.).

Der Verlauf der Cu^+ -Sprungfrequenz in LiCl in Abhängigkeit von der Temperatur läßt erkennen, daß möglicherweise oberhalb einer Temperatur von 550°C dem vorgeschlagenen Diffusionsmechanismus ein weiterer Mechanismus überlagert ist, der aber nicht näher präzisiert werden kann.

6.3.6. Zusammenfassung der Resultate für LiCl

Im Temperaturbereich von 25 bis 590°C wurde die Spin-Gitter-Relaxationszeit von ^{35}Cl in reinem und CuCl -dotiertem LiCl bei Frequenzen von 21,67 und 5,00 MHz gemessen. Aufgrund der mäßigen Reinheit des LiCl ist eine lineare T^2 -Abhängigkeit der

Relaxationsrate $1/T_1$ nur näherungsweise bis zu einer Temperatur von 300°C erkennbar.

Die Cu^+ -Diffusion in LiCl verursacht ein Relaxationsmaximum bei $T^* = 505 \pm 5^\circ\text{C}$, wenn die Meßfrequenz 21,67 MHz beträgt, und bei $T^* = 445 \pm 5^\circ\text{C}$ bei einer Frequenz von 5,00 MHz. Die Höhe der Relaxationsmaxima $\Delta(1/T_1)^*$ ist linear von der Cu^+ -Konzentration abhängig. Im Temperaturbereich von 350 bis 550°C ist der Cu^+ -Diffusionskoeffizient gegeben durch:

$$D^{\text{NMR}}(\text{Cu}^+) = 11,6 \cdot \exp \left[\frac{-(1,28 \pm 0,15) \text{ eV}}{kT} \right] \left(\frac{\text{cm}^2}{\text{s}} \right)$$

Für die Cu^+ -Diffusion in LiCl wird der gleiche Mechanismus vorgeschlagen, der bereits für die Cu^+ -Bewegung in KBr und KCl diskutiert worden ist.

7. Zur Intensität der Quadrupolrelaxation und zur Cu^+ -Diffusion in den Alkalichloriden und -bromiden

In Kapitel 6 wurde mehrfach auf die große Ähnlichkeit der Kernresonanzergebnisse zur Cu^+ -Diffusion in KBr, KCl und LiCl hingewiesen. Das wichtigste Ergebnis der T_1 -Messungen ist die strikte lineare Abhängigkeit der Höhe der Cu^+ -Relaxationsmaxima von der Cu^+ -Dotierungskonzentration in allen drei Alkalihalogeniden.

Ein zweites wichtiges Ergebnis folgt aus dem Vergleich der Absolutwerte von $\Delta(1/T_1)^*$ und x_f für Cu^+ -Dotierungen in LiCl und KCl: $\Delta(1/T_1)^*$ ist bei vorgegebenem x_f unabhängig davon, ob die Spin-Gitter-Relaxation am ^{35}Cl -Kern in LiCl oder in KCl gemessen wird. Anders formuliert lautet diese Erkenntnis: Cu^+ -Ionen verursachen in LiCl und KCl einen gleich großen elektrischen Feldgradienten am Ort der Cl-Kerne.

Überraschend ist dieses Ergebnis deswegen, weil $\Delta(1/T_1)^*$ nach dem Punktladungsmodell (Gleichung (6.1.22.)) von der Gitterkonstanten a_0 abhängt. Nach diesem Modell muß man erwarten, daß bei einer vorgegebenen Fremdionendotierung x_f in den Alkalichloriden und T_1 -Messungen am ^{35}Cl -Kern wegen der in der Reihenfolge RbCl bis LiCl kleiner werdenden Gitterkonstante die Größe $\Delta(1/T_1)^*$ in der gleichen Reihenfolge zunimmt. Normiert man die für KCl nach dem Punktladungsmodell zu erwartende Größe $\Delta(1/T_1)^*$ auf 1, dann sollte diese im Falle gleicher Cu^+ -Konzentration in LiCl um den Faktor 1,8 größer und damit fast doppelt so groß wie in KCl sein. Genau das aber wird nicht beobachtet.

Daraus ergibt sich sofort die Frage, ob eine Cu^+ -Dotierung in allen Alkalichloriden und auch in allen Alkalibromiden den gleichen EFG verursacht. Mit Hilfe der T_1 -Messungen an Cu^+ -dotiertem RbCl von Sackmann (27) und NaCl von Voss (120) und Vollmer (106) sowie an Cu^+ -dotiertem LiBr von Hamann (21) und RbBr von Borgelt (31) läßt sich diese Frage eindeutig beantworten:

Cu^+ -Ionen einer gegebenen Konzentration x_f verursachen in allen Alkalichloriden und Alkalibromiden¹⁾ den gleichen elektrischen Feldgradienten.

Diese Feststellung ist den Abbildungen 7.1. und 7.2. graphisch wiedergegeben. Erklärt wird diese mit dem im Abschnitt 6.1.4. diskutierten kovalenten Bindungsanteil der Cu-X -Bindung, die in allen Alkalichloriden und -bromiden nicht von der Gitterkonstanten des Wirtsgitters abhängt. In den Abbildungen 7.1. und 7.2. fällt auf, daß die eingezeichnete Gerade für $\Delta(1/T_1)^* = 0$ die x_f -Achse bei $x_f > 0$ schneidet. Diese Abweichung vom Nulldurchgang ist im Rahmen der Reststreuung der Geraden nicht signifikant, doch könnte man für eine solche Beobachtung durchaus einen Grund angeben: Setzt man den in Abschnitt 6.1.5. diskutierten Diffusionsmechanismus der Cu^+ -Ionen für alle Alkalichloride und -bromide als richtig voraus, dann "sieht" die NMR-Messung nur die Bewegung des Anteils der Cu^+ -Ionen auf

1) Messungen von T_1 an Cu^+ -dotiertem NaBr von Vollmer (106) sind zur Zeit noch nicht abgeschlossen. Doch liegt bisher kein Grund vor, die Richtigkeit obiger Aussage für den Fall der Cu^+ -Dotierung in NaBr in Zweifel zu ziehen.

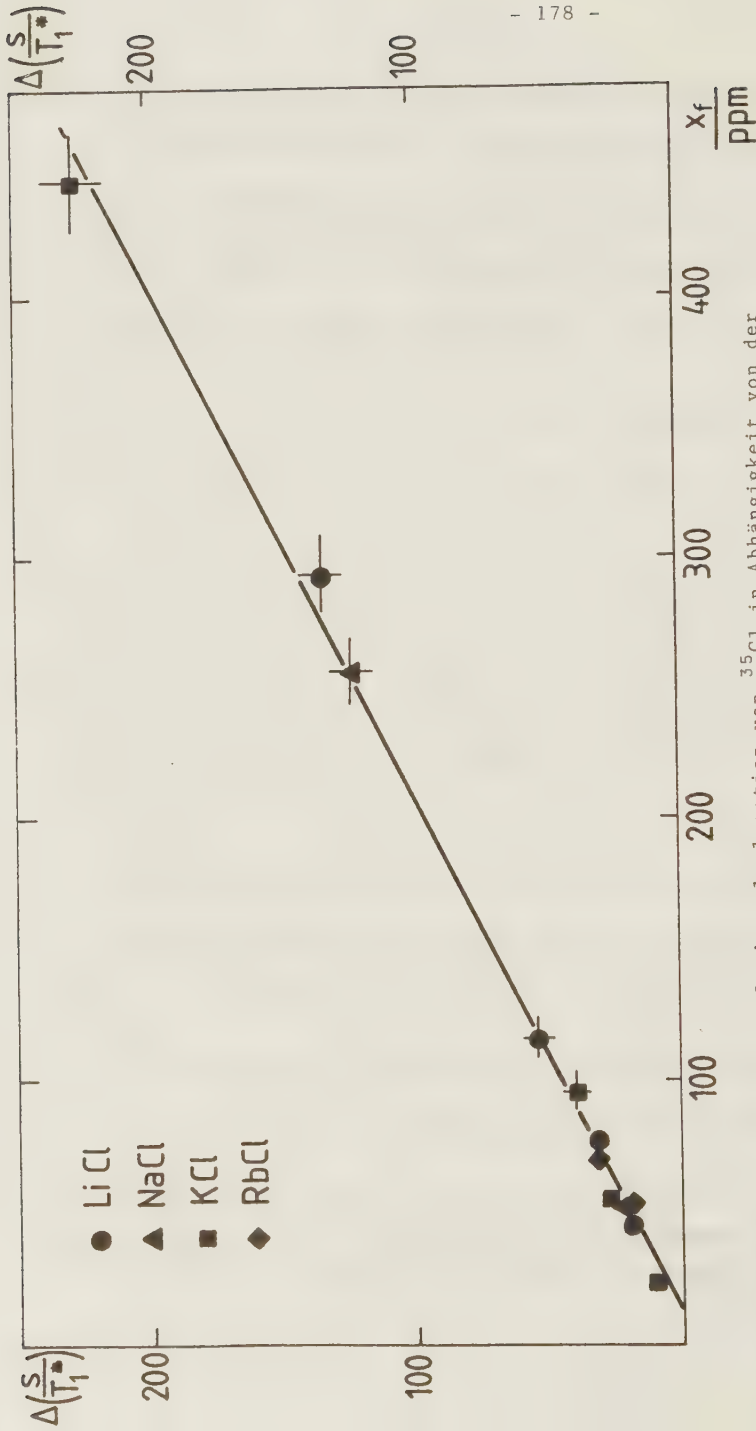


Abb. 7.1.1.: Intensität der Quadrupolrelaxation von ^{35}Cl in Abhängigkeit von der Cu^+ -Konzentration x_f in den Alkalichloriden

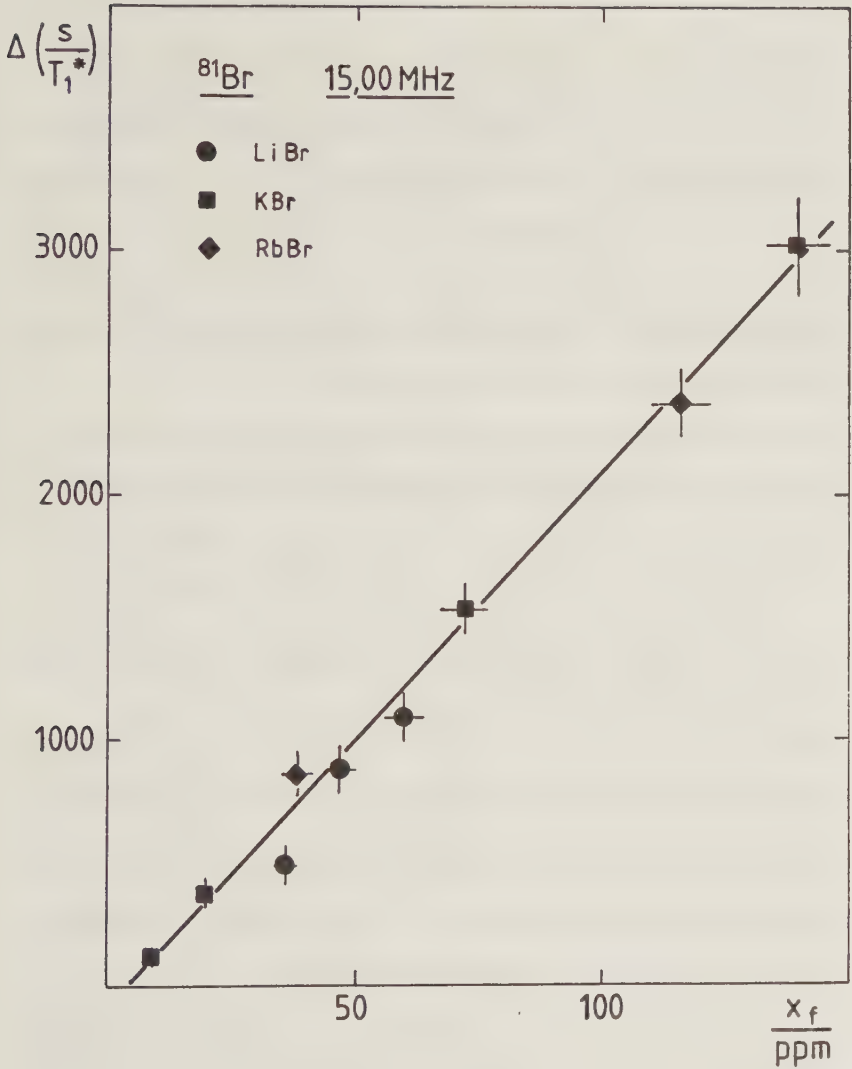


Abb. 7.2.: Intensität der Quadrupolrelaxation von ^{81}Br in Abhängigkeit von der Cu^+ -Konzentration x_f in den Alkalibromiden

Gitterplätzen. Die Bewegung eines kleinen konstanten Restanteils an Cu^+ -Ionen, die sich über Zwischengitterplätze bewegen, kommt in der Größe $\Delta(1/T_1)^*$ nicht zum Ausdruck und entgeht der Beobachtung; x_f erfaßt aber die gesamte Cu^+ -Konzentration. Dies führt in den Abbildungen 7.1. und 7.2. möglicherweise zu einem Achsenabschnitt $x_f > 0$ bei $\Delta(1/T_1)^* = 0$.

Mit diesem Ergebnis rundet sich die Palette der experimentellen Beobachtungen zur Cu^+ -Diffusion in den Alkalichloriden und -bromiden zu einem einheitlichen Bild ab:

Die T_1 -Messungen an den Anionen der Cu^+ -dotierten Chloride und Bromide führen qualitativ und, wie eben dargelegt, auch quantitativ zu den gleichen Ergebnissen. Diese sind zusammen mit Informationen aus Breitlinien-, Tracer- und optischen Messungen nur widerspruchsfrei durch den in Abschnitt 6.1.5. vorgeschlagenen Diffusionsmechanismus zu erklären, wonach Cu^+ -Ionen auf regulären Gitterplätzen eingebaut werden und sich kurzzeitig in Zwischengitter begeben, währenddessen eine assoziierte Leerstelle um das Cu^+ -Ion auf einem Zwischengitterplatz herumspringt, bis diese wieder durch das Cu^+ -Ion besetzt wird. Dieser Mechanismus ist der dominierende, ein kleiner konstanter Anteil der Cu^+ -Ionen ($< 10\%$) diffundiert möglicherweise über einen Zwischengittermechanismus.

Trotz aller experimentellen Indizien kann der vorgeschlagene Mechanismus aber erst als gesichert angesehen werden, wenn Messungen der elektrischen Ionenleitfähigkeit diesen bestätigt haben.

8. Zusammenfassung

Die vorliegende Dissertation befaßt sich mit Messungen der Spin-Gitter-Relaxationszeit T_1 des ^{81}Br - und ^{35}Cl -Kerns in reinem und Cu^+ -dotiertem KBr, KCl und LiCl im Temperaturbereich von Raumtemperatur bis zum Schmelzpunkt. Damit werden drei Ziele verfolgt:

- Klärung des Mechanismus der schnellen Cu^+ -Diffusion in KBr, KCl und LiCl.
- Studium der Intensität der Quadrupolwechselwirkung in Abhängigkeit von der Dotierungskonzentration monovalenter Fremdionen.
- Einordnung der gewonnenen Erkenntnisse über die Cu^+ -Diffusion in KBr, KCl und LiCl in einen zusammenfassenden Rahmen über die Cu^+ -Diffusion in den Alkalichloriden und -bromiden.

Messungen der Spin-Gitter-Relaxationszeit T_1 in Abhängigkeit von der Temperatur T an den genannten Cu^+ -dotierten Alkalihalogeniden ergaben Maxima der Relaxationsrate $1/T_1$, die durch die Diffusion der Cu^+ -Ionen verursacht wurden. Relaxationsmaxima von Leerstellen wurden nicht beobachtet. Mit Hilfe der Spektraldichte nach Torrey konnte die Sprungfrequenz der Cu^+ -Ionen und die dazugehörige Aktivierungsenergie bestimmt werden. Unter Annahme eines Cu^+ -Sprungs von einem Gitterplatz auf einen nächsten Nachbarplatz wurde der Diffusionskoeffizient $D^{\text{NMR}}(\text{Cu}^+)$ errechnet:

$$D^{\text{NMR}}(\text{Cu}^+, \text{KBr}) = 0,13 \exp \left[- \frac{(0,99 \pm 0,06) \text{ eV}}{kT} \right] \left(\frac{\text{cm}^2}{\text{s}} \right)$$

$$D^{\text{NMR}}(\text{Cu}^+, \text{KCl}) = 0,23 \exp \left[- \frac{(1,10 \pm 0,08) \text{ eV}}{kT} \right] \left(\frac{\text{cm}^2}{\text{s}} \right)$$

$$D^{\text{NMR}}(\text{Cu}^+, \text{LiCl}) = 11,6 \exp \left[- \frac{(1,28 \pm 0,15) \text{ eV}}{kT} \right] \left(\frac{\text{cm}^2}{\text{s}} \right)$$

An KBr wurden auch Dotierungen mit Ag^+ -, Li^+ - und Tl^+ -Ionen untersucht. Die Bewegungen der Ag^+ - und Li^+ -Ionen in KBr verursachen wie Cu^+ -Ionen Relaxationsmaxima, die die Bestimmung von Diffusionskoeffizienten ermöglichen:

$$D^{\text{NMR}}(\text{Ag}^+, \text{KBr}) = 2,09 \exp \left[- \frac{(1,40 \pm 0,05) \text{ eV}}{kT} \right] \left(\frac{\text{cm}^2}{\text{s}} \right)$$

$$D^{\text{NMR}}(\text{Li}^+, \text{KBr}) = 10,8 \exp \left[- \frac{(1,55 \pm 0,25) \text{ eV}}{kT} \right] \left(\frac{\text{cm}^2}{\text{s}} \right)$$

Bei Dotierung mit Tl^+ -Ionen wurde kein Einfluß auf den Verlauf von T_1 in Abhängigkeit von der Temperatur beobachtet. Dies steht in Einklang mit Literaturdaten, wonach Tl^+ -Ionen mit der gleichen Geschwindigkeit wandern wie die K^+ -Wirtsionen. Diese diffundieren etwa 1000-mal langsamer als die Cu^+ -Ionen und liegen damit in einem Sprungfrequenzbereich, der von T_1 -Messungen nicht mehr erfaßt wird.

T_1 -Messungen an Sr^{2+} -dotiertem KBr ließen ein Relaxationsmaximum erkennen, das auf die Bewegung der durch die Dotierung erzeugten freien Leerstellen (V') zurückzuführen ist. Daraus ergab sich folgender Diffusionskoeffizient:

$$D(V', \text{KBr}) = 0,11 \exp \left\{ - \frac{(0,67 \pm 0,04) \text{ eV}}{kT} \right\} \left(\frac{\text{cm}^2}{\text{s}} \right)$$

Die Intensität der Quadrupolwechselwirkung, die durch die Größe $\Delta(1/T_1)^*$ repräsentiert wird, ist in den Fällen der Dotierung mit Cu^+ -, Ag^+ - und Li^+ -Ionen linear von der Dotierungskonzentration der Fremdionen abhängig. In KBr und KCl verursachten Ag^+ -Ionen ein doppelt so hohes Relaxationsmaximum wie eine gleiche Zahl von Cu^+ -Ionen und ein 8-mal so hohes Maximum wie Li^+ -Ionen. Dieser Befund wird mit dem kovalenten Bindungsanteil von Ag^+ - und Cu^+ -Ionen im Alkalihalogenidgitter erklärt, der dazu führt, daß Ag^+ -Ionen einen größeren Feldgradienten erzeugen als Cu^+ -Ionen und diese wiederum einen größeren als Li^+ -Ionen, die eine rein ionische Bindungsart bevorzugen.

Dieser kovalente Bindungsanteil der Cu-X-Bindung ($x = \text{Cl}, \text{Br}$) wird auch als Grund für den experimentellen Befund herangeführt, daß innerhalb der Reihe der Alkalichloride die Höhe der Relaxationsmaxima $\Delta(1/T_1)^*$ für eine gegebene Cu^+ -Konzentration gleich groß ist und nicht von der Gitterkonstanten des Wirtsgitters abhängt. Gleiches gilt für die Reihe der Alkalibromide. Eine feste Anzahl von Cu^+ -Ionen verursacht also in allen Alkalichloriden ebenso wie in allen Alkalibromiden den gleichen elektrischen Feldgradienten. Das Punktladungsmodell nach dem die Größe $\Delta(1/T_1)^*$ bei konstanter Gitterfehlerzahl von der Gitterkonstanten a_0 abhängt, hat hier keine Gültigkeit.

Für die Diffusion der Cu^+ -Ionen in KBr, KCl und LiCl wird ein Mechanismus vorgeschlagen, der erstmals für die Cu^+ -Diffusion in AgBr beschrieben wurde. Danach werden die Cu^+ -Ionen auf

regulären Gitterplätzen eingebaut. Während eines kurzzeitigen Aufenthaltes im Zwischengitter springt die entstandene Leerstelle im Assoziat um den Cu^+ -Zwischengitterplatz herum, bis diese durch den Cu^+ -Rücksprung, der auf einen anderen Gitterplatz erfolgt als ihn das Cu^+ -Ion vor seinem Zwischengitteraufenthalt inne hatte, wieder besetzt wird. Aufgrund der zeitlichen Korrelation "sieht" die Kernresonanzmessung nur den Cu^+ -Sprung von einem zum anderen Gitterplatz, nicht aber die zeitliche Feinstruktur der Leerstellensprünge. Zum zweifelsfreien Beweis dieses Mechanismus fehlt zur Zeit aber die Bestätigung durch Leitfähigkeitsmessungen.

Die große Ähnlichkeit der experimentellen Ergebnisse über Untersuchungen der Cu^+ -Diffusion in der Reihe der Alkalichloride und -bromide, insbesondere die Analogie der T_1 -Messungen, führt zu dem Schluß, daß der für KBr, KCl und LiCl vorgeschlagene Cu^+ -Diffusionsmechanismus in allen Alkalichloriden und -bromiden der dominierende Mechanismus ist. Ein kleiner Anteil der Cu^+ -Ionen ($< 10\%$) diffundiert möglicherweise über einen Zwischengittermechanismus; dies erklärt, warum der Cu^+ -Diffusionskoeffizient, der aufgrund von Optischen- und Tracermessungen für einige Bromide und Chloride in der Literatur angegeben wird, größer ist als der aus Kernresonanzmessungen bestimmte.

In tabellarischer Form lassen sich die Fragestellungen der anfangs genannten drei Zielsetzungen in der folgenden Weise beantworten:

- Die Cu^+ -Diffusion in KBr, KCl und LiCl folgt vorbehaltlich der Bestätigung durch Leitfähigkeitsmessungen dem Mechanismus, der bereits für die Diffusion von Cu^+ -Ionen in AgBr vorgeschlagen wurde und der von einem Cu^+ -Einbau auf Gitterplätzen ausgeht.
- Die Intensität der Quadrupolrelaxation in Ag^+ - und Li^+ -dotiertem KBr ist ebenso linear von der Dotierungskonzentration abhängig wie im Fall der Cu^+ -dotierten Alkalichloride und -bromide. Eine vorgegebene Cu^+ -Konzentration erzeugt in allen Alkalichloriden einen gleich großen elektrischen Feldgradienten unabhängig von der Gitterkonstanten. Gleiches gilt für die Alkalibromide.
- Aus der Analogie der experimentellen Daten über die Cu^+ -Diffusion in allen Alkalichloriden und -bromiden wird geschlossen, daß in allen diesen Ionengittern die Diffusion der Cu^+ -Ionen hauptsächlich über den für KBr, KCl und LiCl beschriebenen Mechanismus abläuft.

9. Literaturverzeichnis

- { 1) W.L. Bragg, Proc. Roy. Soc. (London) A 89, 248 (1913)
- { 2) M.H. Cohen, F. Reif, in: Proceedings of the Conference on Defects in Crystalline Solids, Bristol 1954 (Physical Society, London 1955, p. 44)
- { 3) F. Reif, Phys. Rev. 100, 1597 (1955)
- { 4) M.H. Cohen, F. Reif, in: F. Seitz, D. Turnbull (Ed.), Solid State Physics 5, 322, Academic Press, New York (1957)
- { 5) G. Seifert, Z. Physik 161, 132 (1961)
- { 6) R.R. Allen, M.J. Weber, J. Chem. Phys. 38, 2970 (1963)
- { 7) K. Linga Murty, A.L. Ruoff, Phys. Rev. B 1, 114 (1970)
- { 8) P.P. Mahendroo, A.W. Nolle, Phys. Rev. 126, 125 (1962)
- { 9) I. Itoh, M. Satoh, A. Hirako, J. Phys. Soc. Jap. 16, 343 (1961)
- { 10) J. Kluge, physica status solidi 13, 401 (1966)
- { 11) P. Süptitz, physica status solidi 7, 653 (1964)
- { 12) P. Süptitz, physica status solidi 7, 667 (1964)
- { 13) P. Süptitz, physica status solidi 13, K135 (1966)
- { 14) P. Müller, physica status solidi 12, 775 (1965)
- { 15) K.D. Becker, H. Richtering, Ber. Bunsenges. physik. Chem. 78, 461 (1974)
- { 16) M.P. Tosi, M. Doyama, Phys. Rev. 151, 642 (1966)
- { 17) K.D. Becker, H. Hamann, N. Kozubek, H. Richtering, Ber. Bunsenges. physik. Chem. 79, 1124 (1975)
- { 18) H. Richtering, K.D. Becker, H. Hamann, J. Phys. (Paris) 37, C7-373 (1976)
- { 19) K.D. Becker, Habilitationsschrift, Bochum 1978
- { 20) H.-P. Schäfgen, Dissertation, Bochum 1982

- (21) H. Hamann, unveröffentlichte Ergebnisse, Bochum 1985
- (22) R. Schöllhorn, Angew. Chem. 92, 1015 (1980)
- (23) K. Budde, Dissertation, Bochum 1982
- (24) K. Budde, Radiation Effects 75, 117 (1983)
- (25) K. Budde, Solid State Ionics 8, 341 (1983)
- (26) K. Budde, H. Richtering, physica status solidi (b) 120, 595 (1983)
- (27) A. Sackmann, Diplomarbeit, Bochum 1983
- (28) E. Schröer, Diplomarbeit, Bochum 1984
- (29) U. Grünendahl, Diplomarbeit, Bochum 1982
- (30) H.A. Lingscheidt, Diplomarbeit, Bochum 1983
- (31) P. Borgelt, Diplomarbeit, Bochum 1984
- (32) P. Süptitz, J. Teltow, physica status solidi 23, 9 (1967)
- (33) J. Friauf, in: J. Hladik (Ed.), Physics of Electrolytes 2, 1103, Academic Press London, New York (1972)
- (34) W. Bollmann, physica status solidi (a) 61, 395 (1980)
- (35) E.R. Andrew, Nuclear Magnetic Resonance, Cambridge University Press, Cambridge 1953
- (36) A. Lösche, Kerninduktion, Deutscher Verlag der Wissenschaften, Berlin 1957
- (37) A. Abragam, The Principles of Nuclear Induction, Clarendon Press, Oxford 1961
- (38) C.P. Slichter, The Principles of Magnetic Resonance, Harper and Row, New York 1963
- (39) C. Lederer, V.S. Shirley, Table of Isotopes, John Wiley Inc., New York 1978
- (40) R.C. Weast, Handbook of Chemistry and Physics, 59th Ed., The Chemical Rubber Press, Florida 1979

- (41) P.C. Schmidt, K.D. Sen, T.P. Das, A. Weiss,
Phys. Rev. B 22, 4167 (1980)
- (42) N.F. Ramsay, Nuclear Moments, John Wiley Inc.,
New York 1953
- (43) O. Kanert, M. Mehring, in: P. Diehl, E. Fluck, R. Kosfeld
(Ed.), NMR, Basic Principles and Progress, 3, Springer
Verlag, Berlin 1971
- (44) R.V. Pound, J. Phys. Chem. 57, 743 (1953)
- (45) G. Bonera, A. Avogadro, F. Borsa, Phys. Rev. 165, 391 (1968)
- (46) R.V. Pound, Phys. Rev. 79, 685 (1950)
- (47) N. Bloembergen, in: Proceedings of the Conference on
Defects in Crystalline Solids, Bristol 1954
(Physical Society, London 1955)
- (48) J. Kondo, J. Yamashita, J. Phys. Chem. Solids 10, 245 (1959)
- (49) P.S. Hubbard, J. Chem. Phys. 53, 985 (1970)
- (50) J. van Kranendonk, Physica 20, 781 (1954)
- (51) E.R. Andrew, D.P. Tunstall, Proc. Phys. Soc. 78, 1 (1961)
- (52) J.A. van Vleck, Phys. Rev. 74, 1168 (1948)
- (53) N. Bloembergen, E.M. Purcell, R.V. Pound, Phys. Rev. 73,
679 (1948)
- (54) K. Funke, H. Richtering, Ber. Bunsenges. physik. Chem.
72, 619 (1968)
- (55) Y.S. Oei, Dissertation, Bochum 1977
- (56) H.C. Torrey, Phys. Rev. 92, 962 (1953)
- (57) H.C. Torrey, Phys. Rev. 96, 690 (1954)
- (58) H.A. Resing, H.C. Torrey, Phys. Rev. 131, 1102 (1963)
- (59) M. Eisenstadt, A.G. Redfield, Phys. Rev. 132, 635 (1963)
- (60) J.R. Manning, Phys. Rev. 136, 1758 (1964)

- [61] K.D. Becker, *physica status solidi b* 87, 589 (1978)
- [62] K.D. Becker, *physica status solidi b* 121, 91 (1984)
- [63] D. Wolf, *Phys. Rev. B* 10, 2710 (1974)
- [64] E. Fukushima, St.B.W. Roeder, *Experimental Pulse NMR*, Addison-Wesley Publ. Comp., Canada 1981
- [65] H.L. Martin, G.J. Martin, J.J. Delpuech, *Practical NMR Spectroscopy*, Heyden & Sohn Ltd., London 1980
- [66] P.R. Bevington, *Data Reduction and Error Analysis for the Physical Sciences*, MC Graw-Hill Inc., New York 1969
- [67] R.D. Shannon, *Acta Crystallographica A* 32, 751 (1976)
- [68] Landolt-Börnstein, *Zahlenwerte und Funktionen, Neue Serie*, Gruppe III, Band 7a, Springer-Verlag Berlin 1973
- [69] Phan Thanh Liem, *Diplomarbeit*, Bochum 1983
- [70] O. Höngischmidt, J. Goubeau, *Z. Anorg. Chem.* 177, 102 (1929)
- [71] H. v. Wartenberg, *Z. anorg. allg. Chem.* 273, 256 (1953)
- [72] C. Sondern, *Diplomarbeit*, Bochum 1977
- [73] G. Brauer, *Handbuch der Präparativen Anorganischen Chemie*, 2, 976, F. Enke Verlag, Stuttgart 1978
- [74] U. Hoeppeener, *Diplomarbeit*, Bochum 1980
- [75] R. Nehm, *Schriftliche Hausarbeit im Rahmen der Ersten Staatsprüfung für das Lehramt für die Sekundarstufe II*, Bochum 1980
- [76] A. Benrath, *Z. anorg. allg. Chem.* 247, 147 (1941)
- [77] B. Welz, *Atomic Absorption Spectroscopy*, Verlag Chemie, Weinheim 1976
- [78] H. Kaiser, in F. Korte (ed.), *Methodicum Chemicum*, Band 1/1, 1 (1973)

- (79) E. Jackwerth, CLB Chemie für Labor und Betrieb,
33. Jahrgang, Heft 1 (1982)
- (80) E. Sebastiani, K. Ohls, G. Riemer, Z. Anal. Chem. 264,
105 (1973)
- (81) H. Berndt, E. Jackwerth, Spectrochimica Acta B 30,
169 (1975)
- (82) E. Jackwerth, R. Höhn, K. Musaick, Z. Anal. Chem. 299,
362 (1979)
- (83) E.G. Wikner, W.E. Blumberg, E.L. Hahn, Phys. Rev. 118,
631 (1960)
- (84) D.K. Dawson, L.W. Barr, Proc. Brit. Ceram. Soc. 9, 171 (1967)
- (85) J.-F. Laurent, J. Bénard, J. Phys. Chem. Solids 3, 7 (1957)
- (86) H. Sillescu, Kernmagnetische Resonanz, S. 13, Springer-
Verlag Berlin, Heidelberg, New York (1966)
- (87) H. Hamann, J. Reininghaus, H. Richtering, Solid State
Ionics 1, 529 (1980)
- (88) A. Weiss, Ber. Bunsenges. physik. Chem. 67, 301 (1963)
- (89) B. Wess, private Mitteilung 1985
- (90) H. Gründig, private Mitteilung 1983
- (91) H. Gründig, Z. Physik 182, 477 (1965)
- (92) T. Tamai, J. Phys. Soc. Jap. 16, 2459 (1961)
- (93) R. Illingworth, J. Phys. Chem. Solids 24, 129 (1963)
- (94) A.D. Le Claire, in: W. Jost (Ed.), Physical Chemistry,
An Advanced Treatise, 10, Academic Press New York (1970)
- (95) A.K. Shukla, S. Chattopadhyay, C.N.R. Rao, Crystal
Lattice Defects 6, 191 (1976)
- (96) K.D. Becker, unveröffentliche Ergebnisse, Bochum (1975)
- (97) S. Chandra, J. Rolfe, Can. J. Phys. 49, 2098 (1971)

- (98) F. Fischer, H. Gründig, R. Hilsch, Z. Physik 189,
79 (1966)
- (99) H. Gründig, Z. Physik 158, 577 (1960)
- (100) N. Brown, P.W.M. Jacobs, J. Phys. (Paris) 34,
C9-437 (1973)
- (101) H. Dürkopf, Diplomarbeit, Bochum 1985
- (102) Landolt-Börnstein, Zahlenwerte und Funktionen, Neue
Serie, Gruppe III, Band 7a, Springer-Verlag Berlin 1973
- (103) Landolt-Börnstein, Zahlenwerte und Funktionen, Band II,
6. Teil, 6. Auflage, Springer-Verlag Berlin 1959
- (104) U. Ruhrberg, Diplomarbeit, Bochum 1985
- (105) H. Richterling, R. Holzbach, unveröffentlichte Ergebnisse,
Bochum 1985
- (106) M. Vollmer, private Mitteilungen, Bochum 1985
- (107) L.B. Harris, J.R. Hanscomb, J.L. Schliederer,
Physics Letters 32A, 163 (1970)
- (108) K. Haneda, T. Ikeda, J. Phys. Soc. Jap. 25, 643 (1968)
- (109) A.N. Murin, T.V. Murin, V.I. Portnyagin, Yu.S. Shapkina,
Fiz. Tverd. Tela 15, 933 (1973)
- (110) R.G. Fuller, Phys. Rev. 142, 524 (1966)
- (111) R. Reisfeld, A. Glasner, A. Honigbaum,
J. Chem. Phys. 42, 1982 (1965)
- (112) L.A. Acuña, P.W.M. Jacobs, J. Phys. Chem. Solids 41,
595 (1980)
- (113) S. Chandra, J. Rolfe, Can. J. Phys. 48, 412 (1970)
- (114) A.R. Allnatt, P.W.M. Jacobs, Trans. Faraday Soc. 58,
116 (1962)
- (115) J.H. Beaumont, P.W.M. Jacobs, J. Chem. Phys. 45,
1496 (1966)

- (116) E. Rzepka, J.I.P. Chapelle, C.R. Acad. Sc. Paris,
Ser. B 268, 1770 (1969)
- (117) P.W.M. Jacobs, P. Pantelis, Phys. Rev. B 4, 3757 (1971)
- (118) H.A. Lingscheidt, unveröffentlichte Ergebnisse,
Bochum 1982
- (119) Maheshwar Sharon, R.R. Pradhananga, J. Solid State Chem.
40, 20 (1981)
- (120) S. Voss, Diplomarbeit, Bochum 1983

10. Anhang

A: Tabellenverzeichnis der T_1 -Meßdaten

Tabelle	Nr.	Probe	Seite
A 1.1.	516	KBr rein, Pulver	195
A 1.2.	539	KBr rein, 1 x geschmolzen	196
A 1.3.	525	KBr rein, 3 x geschmolzen	197
A 1.4.	548	KBr rein, 6 x geschmolzen	198
A 1.5.	535	KBr rein, 2 x geschmolzen	199
A 2.1.	625	KCl rein, Pulver	200
A 2.2.	626	KCl, 1 x geschmolzen	201
A 2.3.	500	KCl, 1 x geschmolzen	202
A 3.1.	657	LiCl rein, 1 x geschmolzen	203
A 3.2.	669	LiCl rein, 1 x geschmolzen	204
A 3.3.	670	LiCl rein, 1 x geschmolzen	204
A 3.4.	689	LiCl rein, 1 x geschmolzen	205
A 4.1.	574	KBr + 135 ppm CuBr	206
A 4.2.	573	KBr + 140 ppm CuBr	207
A 4.3.	554	KBr + 72 ppm CuBr	208
A 4.4	555	KBr + 20 ppm CuBr	209
A 4.5.	556	KBr + 9 ppm CuBr	210
A 5.1.	524	KBr + 80 ppm AgBr	211
A 5.2.	526	KBr + 27 ppm AgBr	212

Tabelle	Nr.	Probe	Seite
A 5.3.	544	KBr + 12 ppm AgBr	213
A 5.4.	545	KBr + 6 ppm AgBr	214
A 6.1.	515	KBr + 500 ppm TlBr	215
A 7.1.	598	KBr + 2170 ppm SrBr ₂	216
A 7.2.	604	KBr + 129 ppm SrBr ₂	217
A 7.3.	499	KBr + 16 ppm SrBr ₂	218
A 8.1.	786	KCl + 445 ppm CuCl	219
A 8.2.	653	KCl + 96 ppm CuCl	220
A 8.3.	654	KCl + 53 ppm CuCl	221
A 8.4.	655	KCl + 24 ppm CuCl	222
A 9.1.	683	LiCl + 293 ppm CuCl	223
A 9.2.	681	LiCl + 116 ppm CuCl	224
A 9.3.	684	LiCl + 77 ppm CuCl	225
A 9.4.	685	LiCl + 45 ppm CuCl	226
A 9.5.	686	LiCl + 54 ppm CuCl	227

Tabelle A 1.1:

Probe: 5 1 6		KBr rein, Pulver		^{81}Br	15,00 MHz
Nr.	T	T^2	T_1	T_1^{-1}	
	(°C)	($10^4 \cdot \text{K}^2$)	(ms)	(s)	
1	26	8,94	89,9 ± 1,6	11,1	± 0,2
2	99	13,84	63,6 ± 0,8	15,7	± 0,2
3	173	19,89	45,4 ± 1,8	22,0	± 0,8
4	246	26,94	34,2 ± 0,5	29,2	± 0,4
5	324	35,64	26,9 ± 0,6	37,2	± 0,8
6	406	46,10	20,6 ± 0,3	48,5	± 0,7
7	485	57,46	17,5 ± 0,3	57,1	± 0,9
8	557	68,89	14,0 ± 0,2	71,4	± 1,0
9	639	83,17	8,95 ± 0,24	111,7	± 3,0
10	723	99,20	3,91 ± 0,14	256,0	± 9,0
11	183	20,79	44,6 ± 0,8	22,4	± 0,4
12	325	35,76	26,8 ± 0,4	37,3	± 0,7
13	474	55,90	16,4 ± 0,6	61,0	± 2,2
14	645	84,27	8,95 ± 0,25	111,7	± 3,0

Tabelle A 1.2:

Probe: 5 3 9		KBr rein, 1 x geschmolzen		^{81}Br	15,00 MHz
Nr.	T	T^2	T_1	T_1^{-1}	
	(°C)	($10^4 \cdot \text{K}^2$)	(ms)	(s)	
1	153	18,15	51,4 ± 0,7	19,5 ± 0,3	
2	202	22,56	40,6 ± 0,7	24,6 ± 0,4	
3	304	33,29	27,9 ± 0,3	35,8 ± 0,4	
4	404	45,83	20,8 ± 0,5	48,2 ± 1,3	
5	504	60,37	15,7 ± 0,3	63,6 ± 1,1	
6	606	77,26	11,7 ± 0,2	85,3 ± 1,3	
7	682	91,20	6,7 ± 0,2	149,5 ± 4,6	
8	723	99,20	4,75 ± 0,09	210,6 ± 4,0	
9	76	12,18	74,0 ± 0,9	13,5 ± 0,2	
10	533	64,96	14,9 ± 0,2	67,1 ± 0,9	
11	450	52,27	18,3 ± 0,2	54,7 ± 0,6	
12	550	67,73	14,3 ± 0,2	70,0 ± 1,1	
13	642	83,72	8,8 ± 0,2	114,0 ± 3,0	
14	251	27,46	32,6 ± 0,3	30,7 ± 0,3	
15	351	38,94	25,0 ± 0,2	40,1 ± 0,4	
16	575	71,91	12,7 ± 0,2	78,6 ± 0,9	

Tabelle A 1.3:

Probe: 5 2 5		KBr rein, 3 x geschmolzen		^{81}Br	15,00 MHz
Nr.	T	T^2	T_1	T_1^{-1}	
	(°C)	($10^4 \cdot \text{K}^2$)	(ms)	(s)	
1	25	8,89	96,9 ± 0,6	10,3	± 0,1
2	120	15,50	54,3 ± 1,6	18,4	± 0,5
3	232	25,52	33,9 ± 0,4	29,5	± 0,3
4	332	36,62	26,1 ± 0,6	38,3	± 0,9
5	433	49,94	18,3 ± 0,5	54,6	± 1,4
6	535	65,39	13,5 ± 0,2	74,1	± 1,1
7	630	81,57	8,74 ± 0,24	114,4	± 3,0
8	675	89,90	6,49 ± 0,14	154,1	± 3,3
9	701	94,99	5,07 ± 0,2	197,2	± 7,4
10	727	100,03	3,98 ± 0,2	251,3	± 11,0

Tabelle A 1.4:

Probe: 5 4 8		KBr rein, 6 x geschmolzen		^{81}Br	15,00 MHz
Nr.	T	T^2	T_1	T_1^{-1}	
	(°C)	($10^4 \cdot \text{K}^2$)	(ms)	(s)	
1	28	9,07	93,7 ± 3,2	10,7	± 0,4
2	255	27,89	30,3 ± 0,3	33,0	± 0,3
3	397	44,91	21,5 ± 0,5	46,5	± 1,0
4	504	60,40	15,0 ± 0,2	66,7	± 0,9
5	605	77,20	8,94 ± 0,15	111,9	± 1,9
6	652	85,59	5,85 ± 0,14	170,9	± 4,0
7	700	94,70	3,90 ± 0,11	256,0	± 7,0
8	727	100,03	2,97 ± 0,08	336,0	± 8,0

Tabelle A 1.5:

Probe: 5 3 5		KBr rein, 2 x geschmolzen		^{81}Br	59,75 MHz
Nr.	T	T^2	T_1	T_1^{-1}	
	(°C)	($10^4 \cdot \text{K}^2$)	(ms)	(s)	
1	499	59,60	$16,63 \pm 0,14$	$60,0 \pm 0,4$	
2	718	98,21	$8,85 \pm 0,16$	$113,0 \pm 2,0$	
3	646	84,46	$11,43 \pm 0,05$	$87,5 \pm 0,4$	
4	200	22,37	$42,42 \pm 0,34$	$23,6 \pm 0,2$	
5	301	32,95	$28,96 \pm 0,14$	$34,5 \pm 0,2$	
6	399	45,16	$21,31 \pm 0,19$	$46,9 \pm 0,4$	
7	548	67,40	$14,95 \pm 0,09$	$66,9 \pm 0,4$	
8	602	76,56	$13,42 \pm 0,14$	$74,5 \pm 0,8$	
9	698	94,28	$9,45 \pm 0,94$	$105,8 \pm 9,6$	
10	22	8,70	$99,57 \pm 0,64$	$10,04 \pm 0,06$	

Tabelle A 2.1:

Probe: 6 2 5		KCl rein, Pulver		^{35}Cl	21,67 MHz
Nr.	T	T^2	T_1	T_1^{-1}	
	(°C)	($10^4 \cdot \text{K}^2$)	(s)	(s $^{-1}$)	
1	202	22,58	2,67 ± 0,07	0,37 ± 0,01	
2	337	37,23	1,71 ± 0,06	0,58 ± 0,02	
3	435	50,17	1,24 ± 0,03	0,81 ± 0,03	
4	530	64,50	1,15 ± 0,02	0,87 ± 0,02	
5	638	83,02	0,666 ± 0,036	1,50 ± 0,08	
6	697	94,12	0,527 ± 0,012	1,90 ± 0,05	
7	759	106,53	0,393 ± 0,023	2,54 ± 0,14	
8	760	106,64	0,405 ± 0,010	2,47 ± 0,06	

Tabelle A 2.2:

Probe: 6 2 6		KCl rein, 1 x geschmolzen		³⁵ Cl	21,67 MHz
Nr.	T	T ²	T ₁	T ₁ ⁻¹	
	(°C)	(10 ⁴ ·K ²)	(s)	(s ⁻¹)	
1	105	14,30	3,73 ± 0,05	0,27 ± 0,01	
2	237	26,03	2,26 ± 0,07	0,44 ± 0,01	
3	342	37,64	1,66 ± 0,04	0,60 ± 0,01	
4	455	53,09	1,20 ± 0,03	0,83 ± 0,02	
5	553	68,25	0,96 ± 0,01	1,04 ± 0,01	
6	648	84,94	0,55 ± 0,02	1,82 ± 0,07	
7	751	104,99	0,124 ± 0,007	8,05 ± 0,50	
8	701	94,90	0,286 ± 0,010	3,50 ± 0,12	
9	601	76,50	0,78 ± 0,01	1,28 ± 0,02	
10	618	79,39	0,699 ± 0,014	1,43 ± 0,03	
11	675	89,90	0,457 ± 0,009	2,19 ± 0,04	
12	719	98,41	0,212 ± 0,006	4,72 ± 0,13	
13	739	102,41	0,142 ± 0,001	7,04 ± 0,05	

Tabelle A 2.3:

Probe: 5 0 0 , KCl rein, 1 x geschmolzen				³⁵ Cl	21,67 MHz
Nr.	T	T ²	T ₁	T ₁ ⁻¹	
	(°C)	(10 ⁴ ·K ²)	(s)	(s ⁻¹)	
1	318	34,95	1,356 ± 0,030	0,737 ± 0,015	
2	478	56,42	1,202 ± 0,050	0,832 ± 0,034	
3	545	66,94	1,036 ± 0,030	0,965 ± 0,027	
4	603	76,76	0,816 ± 0,048	1,225 ± 0,068	
5	70	11,78	4,720 ± 0,250	0,212 ± 0,011	
6	139	16,99	3,428 ± 0,250	0,292 ± 0,021	
7	200	22,39	2,666 ± 0,150	0,375 ± 0,025	
8	274	29,94	1,930 ± 0,190	0,518 ± 0,048	
9	603	76,76	0,801 ± 0,028	1,248 ± 0,042	
10	652	85,59	0,635 ± 0,014	1,575 ± 0,035	
11	700	94,70	0,455 ± 0,010	2,198 ± 0,048	
12	751	104,89	0,300 ± 0,018	3,33 ± 0,19	

Tabelle A 3.1:

Probe: 6 5 7		LiCl rein		³⁵ Cl	21,67 MHz
Nr.	T	T ²	T ₁	T ₁ ⁻¹	
	(°C)	(10 ⁴ ·K ²)	(s)	(s ⁻¹)	
1	24	8,83	3,04 ± 0,05	0,33 ± 0,01	
2	99	13,89	1,22 ± 0,04	0,82 ± 0,03	
3	200	22,39	1,21 ± 0,03	0,82 ± 0,02	
4	296	32,39	0,87 ± 0,02	1,15 ± 0,03	
5	401	45,52	0,378 ± 0,004	2,64 ± 0,03	
6	502	60,09	0,245 ± 0,003	4,08 ± 0,06	
7	590	74,50	0,149 ± 0,002	6,71 ± 0,06	
8	67	11,60	1,85 ± 0,03	0,54 ± 0,01	
9	130	16,25	1,22 ± 0,04	0,82 ± 0,03	

Tabelle A 3.2:

Probe: 6 6 9		LiCl rein		^{35}Cl	21,67 MHz
Nr.	T	T^2	T_1	T_1^{-1}	
	(°C)	($10^4 \cdot \text{K}^2$)	(s)	(s $^{-1}$)	
1	49	10,38	1,77 ± 0,02	0,564 ± 0,005	
2	109	14,60	0,469 ± 0,007	2,13 ± 0,03	
3	150	17,91	0,658 ± 0,025	1,52 ± 0,06	
4	242	26,54	1,03 ± 0,01	0,97 ± 0,01	
5	335	36,98	0,615 ± 0,010	1,63 ± 0,03	
6	554	68,42	0,178 ± 0,002	5,60 ± 0,06	

Tabelle A 3.3:

Probe: 6 7 0		LiCl rein		^{35}Cl	21,67 MHz
Nr.	T	T^2	T_1	T_1^{-1}	
	(°C)	($10^4 \cdot \text{K}^2$)	(s)	(s $^{-1}$)	
1	24	8,83	3,02 ± 0,06	0,33 ± 0,01	
2	81	12,58	1,35 ± 0,02	0,74 ± 0,01	
3	168	19,46	1,16 ± 0,03	0,86 ± 0,02	
4	275	30,05	1,02 ± 0,02	0,98 ± 0,02	
5	368	41,11	0,444 ± 0,008	2,25 ± 0,04	
6	476	56,12	0,263 ± 0,003	3,80 ± 0,04	
7	593	75,02	0,133 ± 0,007	7,48 ± 0,38	
8	110	14,68	1,25 ± 0,05	0,80 ± 0,03	

Tabelle A 3.4:

Probe: 6 8 9		LiCl rein, 1 x geschmolzen		^{35}Cl	5,00 MHz
Nr.	T	T^2	T_1	T_1^{-1}	
	(°C)	($10^4 \cdot \text{K}^2$)	(s)	(s^{-1})	
1	401	45,45	$0,344 \pm 0,012$	$2,91 \pm 0,10$	
2	443	51,29	$0,260 \pm 0,011$	$3,85 \pm 0,16$	
3	479	56,57	$0,176 \pm 0,007$	$5,68 \pm 0,22$	
4	521	63,07	$0,133 \pm 0,010$	$7,55 \pm 0,58$	
5	556	68,74	$0,079 \pm 0,009$	$12,6 \pm 1,5$	
6	596	75,54	$0,053 \pm 0,012$	$18,9 \pm 5,4$	

Tabelle A 4.1:

Probe: 5 7 4		KBr + 135 ppm CuBr		^{81}Br		59,75 MHz	
Nr.	T	T_1		T_1^{-1}		ΔT_1^{-1}	
	(°C)	(ms)		(s ⁻¹)		(s ⁻¹)	
1	13	111,6 ± 2,1		8,96 ± 0,16		0	
2	92	67,8 ± 0,4		14,75 ± 0,09		0	
3	197	42,4 ± 0,5		23,6 ± 0,3		0	
4	301	18,0 ± 0,3		55,6 ± 1,0		21 ± 5	
5	332	14,0 ± 0,1		71,4 ± 0,5		32 ± 5	
6	404	8,4 ± 0,1		118,5 ± 0,9		71 ± 6	
7	483	4,0 ± 0,1		250 ± 6		193 ± 11	
8	542	1,83 ± 0,07		546 ± 20		480 ± 28	
9	573	1,51 ± 0,08		661 ± 34		590 ± 40	
10	607	1,31 ± 0,07		764 ± 37		687 ± 43	
11	642	1,44 ± 0,08		694 ± 42		609 ± 50	
12	693	2,16 ± 0,05		463 ± 10		362 ± 18	

Tabelle A 4.2:

Probe: 5 7 3		KBr + 140 ppm CuBr		^{81}Br	15,00 MHz
Nr.	T	T_1	T_1^{-1}	ΔT_1^{-1}	
	(°C)	(ms)	(s ⁻¹)	(s ⁻¹)	
1	150	51,54 ± 0,36	19,40 ± 0,1	0 ± 3	
2	248	28,14 ± 0,38	35,54 ± 0,5	5,5 ± 3,5	
3	326	9,58 ± 0,21	104,4 ± 2,3	66 ± 7	
4	391	2,53 ± 0,05	395 ± 7	347 ± 12	
5	510	0,42 ± 0,03	2395 ± 160	2347 ± 170	
6	544	0,286 ± 0,005	3493 ± 64	3416 ± 75	
7	584	0,392 ± 0,004	2551 ± 26	2463 ± 35	
8	612	0,73 ± 0,11	1363 ± 243	1258 ± 255	
9	662	1,17 ± 0,02	858 ± 10	713 ± 20	
10	720	1,89 ± 0,04	530 ± 10	290 ± 30	
11	613	0,66 ± 0,02	1505 ± 37	1400 ± 45	
12	545	0,35 ± 0,04	2838 ± 400	2760 ± 405	
13	532	0,29 ± 0,03	3450 ± 300	3376 ± 310	
14	532	0,31 ± 0,03	3237 ± 300	3163 ± 310	
15	524	0,386 ± 0,020	2589 ± 132	2517 ± 140	
16	490	0,427 ± 0,017	2340 ± 95	2276 ± 105	
17	450	0,693 ± 0,006	1442 ± 14	1385 ± 20	
18	395	2,33 ± 0,05	429 ± 9	381 ± 13	
19	471	0,524 ± 0,011	1909 ± 39	1848 ± 45	
20	500	0,382 ± 0,009	2617 ± 59	2551 ± 65	
21	516	0,354 ± 0,040	2825 ± 344	2755 ± 350	

Tabelle A 4.3:

Probe: 5 5 4		KBr + 72 ppm CuBr		^{81}Br	15,00 MHz
Nr.	T	T_1	T_1^{-1}	T_1^{-1}	ΔT_1^{-1}
	(°C)	(ms)	(s ⁻¹)	(s ⁻¹)	(s ⁻¹)
1	302	15,16 ± 0,26	66,0 ± 1,1		30 ± 4
2	455	1,48 ± 0,06	674 ± 31		616 ± 35
3	376	6,26 ± 0,10	160 ± 3		115 ± 7
4	646	1,66 ± 0,02	602 ± 8		473 ± 20
5	721	2,26 ± 0,08	444 ± 15		204 ± 30
6	238	32,0 ± 0,3	31,3 ± 0,4		2 ± 4
7	448	1,54 ± 0,4	648 ± 19		592 ± 24
8	500	0,71 ± 0,03	1399 ± 56		1333 ± 62
9	530	0,62 ± 0,02	1623 ± 34		1550 ± 43
10	607	1,08 ± 0,02	928 ± 8		827 ± 15
11	722	2,01 ± 0,03	498 ± 8		257 ± 23
12	651	1,79 ± 0,04	559 ± 13		425 ± 21
13	551	0,65 ± 0,04	1535 ± 80		1460 ± 86
14	535	0,64 ± 0,03	1556 ± 59		1482 ± 65
15	525	0,64 ± 0,02	1568 ± 30		1496 ± 36
16	508	0,66 ± 0,02	1521 ± 26		1453 ± 31
17	484	0,87 ± 0,04	1146 ± 58		1083 ± 63

Tabelle A 4.4:

Probe: 5 5 5		KBr + 20 ppm CuBr		^{81}Br	15,00 MHz
Nr.	T	T_1	T_1^{-1}	ΔT_1^{-1}	
	(°C)	(ms)	(s ⁻¹)	(s ⁻¹)	
1	444	5,14 ± 0,13	194,4 ± 4,9	139 ± 10	
2	386	11,28 ± 0,19	88,7 ± 1,5	43 ± 6	
3	506	2,46 ± 0,08	407,3 ± 13,1	340 ± 18	
4	522	2,19 ± 0,04	456,6 ± 8,2	386 ± 15	
5	526	2,34 ± 0,05	427,7 ± 8,8	356 ± 15	
6	532	2,30 ± 0,03	434,7 ± 5,6	361 ± 12	
7	301	22,94 ± 0,27	43,6 ± 0,5	8 ± 3	
8	549	2,29 ± 0,04	437,6 ± 6,3	358 ± 13	
9	596	3,69 ± 0,05	271,0 ± 3,6	175 ± 10	
10	658	4,60 ± 0,03	217,4 ± 1,5	77 ± 10	
11	526	2,14 ± 0,04	467,7 ± 7,6	396 ± 14	

Tabelle A 4.5:

Probe: 5 5 6		KBr + 9 ppm CuBr		^{81}Br	15,00 MHz
Nr.	T	T_1	T_1^{-1}	ΔT_1^{-1}	
	(°C)	(ms)	(s ⁻¹)	(s ⁻¹)	
1	450	8,7 ± 0,2	115 ± 3	59 ± 5	
2	496	5,5 ± 0,1	182 ± 4	117 ± 7	
3	513	5,3 ± 0,1	189 ± 4	120 ± 10	
4	524	5,4 ± 0,2	185 ± 7	113 ± 13	
5	535	5,0 ± 0,2	200 ± 8	126 ± 13	
6	552	5,8 ± 0,3	172 ± 8	92 ± 15	
7	586	5,7 ± 0,2	175 ± 6	83 ± 15	
8	312	25,3 ± 0,4	39,5 ± 0,7	3 ± 2	
9	399	13,2 ± 0,6	75,8 ± 0,3	28 ± 4	
10	646	5,8 ± 0,2	172 ± 11	43 ± 15	

Tabelle A 5.1:

Probe: 5 2 4		KBr + 80 ppm AgBr		^{81}Br		15,00 MHz	
Nr.	T	T_1	T_1^{-1}	T_1^{-1}	ΔT_1^{-1}	ΔT_1^{-1}	ΔT_1^{-1}
	(°C)	(ms)	(s ⁻¹)	(s ⁻¹)	(s ⁻¹)	(s ⁻¹)	(s ⁻¹)
1	519	2,89 ± 0,04	347 ± 6	276 ± 12			
2	566	1,13 ± 0,03	883 ± 19	798 ± 26			
3	628	0,37 ± 0,01	2671 ± 81	2539 ± 89			
4	674	0,32 ± 0,04	3141 ± 207	2961 ± 217			
5	691	0,326 ± 0,006	3068 ± 57	2848 ± 70			
6	722	0,420 ± 0,005	2381 ± 28	2061 ± 46			
7	709	0,39 ± 0,01	2563 ± 43	2283 ± 58			
8	664	0,301 ± 0,017	3317 ± 203	3147 ± 213			
9	272	27,5 ± 0,2	36,4 ± 0,3	3,1 ± 3,3			
10	605	0,568 ± 0,018	1762 ± 57	1650 ± 65			
11	655	0,316 ± 0,011	3167 ± 110	3009 ± 120			
12	27	96,8 ± 0,4	10,3 ± 0,1	0			
13	348	21,3 ± 0,5	46,9 ± 0,9	6 ± 4			
14	502	3,95 ± 0,05	253,0 ± 2,5	187 ± 8			

Tabelle A 5.2:

Probe: 5 2 6		KBr + 27 ppm AgBr		^{81}Br		15,00 MHz	
Nr.	T	T_1		T_1^{-1}		ΔT_1^{-1}	
	(°C)	(ms)		(s ⁻¹)		(s ⁻¹)	
1	646	0,79 ± 0,01		1264 ± 17		1117 ± 26	
2	711	0,73 ± 0,03		1369 ± 51		1084 ± 69	
3	231	31,7 ± 0,4		31,5 ± 0,4		0	
4	396	20,66 ± 0,51		48,4 ± 1,2		0	
5	532	4,91 ± 0,07		204 ± 3		127 ± 8	
6	598	1,69 ± 0,14		592 ± 51		484 ± 59	
7	650	0,71 ± 0,01		1405 ± 23		1253 ± 32	
8	685	0,80 ± 0,01		1244 ± 19		1042 ± 31	
9	630	0,90 ± 0,03		1105 ± 43		973 ± 52	
10	703	0,75 ± 0,04		1327 ± 69		1061 ± 84	
11	725	0,89 ± 0,05		1122 ± 66		787 ± 82	
12	676	0,73 ± 0,04		1368 ± 63		1188 ± 73	
13	687	0,75 ± 0,04		1336 ± 61		1128 ± 73	

Tabelle A 5.3:

Probe: 5 4 4		KBr + 12 ppm AgBr		^{81}Br	15,00 MHz
Nr.	T	T_1	T_1^{-1}	ΔT_1^{-1}	
	(°C)	(ms)	(s ⁻¹)	(s ⁻¹)	
1	505	9,06 ± 0,11	110 ± 1	43 ± 6	
2	606	2,24 ± 0,08	447 ± 15	335 ± 23	
3	704	1,02 ± 0,03	981 ± 29	714 ± 44	
4	727	0,97 ± 0,01	1032 ± 10	696 ± 30	
5	583	3,95 ± 0,14	253 ± 9	154 ± 16	
6	628	1,81 ± 0,04	552 ± 10	420 ± 19	
7	689	1,15 ± 0,01	870 ± 8	654 ± 20	
8	717	1,00 ± 0,02	1000 ± 20	695 ± 38	
9	708	1,03 ± 0,03	972 ± 19	695 ± 35	
10	672	1,22 ± 0,02	820 ± 9	644 ± 19	
11	657	1,34 ± 0,02	749 ± 18	590 ± 27	

Tabelle A 5.4:

Probe: 5 4 5		KBr + 6 ppm AgBr		^{81}Br	15,00 MHz
Nr.	T	T_1	T_1^{-1}	T_1^{-1}	ΔT_1^{-1}
	(°C)	(ms)	(s ⁻¹)		(s ⁻¹)
1	503	11,5 ± 0,4	87 ± 3		20 ± 9
2	604	4,71 ± 0,10	212 ± 5		100 ± 13
3	648	2,87 ± 0,05	348 ± 6		197 ± 16
4	676	2,26 ± 0,06	442 ± 12		255 ± 24
5	697	1,98 ± 0,05	506 ± 10		266 ± 23
6	705	1,91 ± 0,02	524 ± 6		257 ± 21
7	712	1,89 ± 0,02	529 ± 6		242 ± 23
8	721	1,67 ± 0,01	598 ± 4		281 ± 22
9	727	1,68 ± 0,03	595 ± 8		258 ± 28
10	551	7,78 ± 0,17	129 ± 4		44 ± 9
11	650	2,52 ± 0,13	397 ± 21		244 ± 29
12	600	4,48 ± 0,09	223 ± 5		113 ± 13
13	670	2,49 ± 0,08	401 ± 15		226 ± 25
14	700	1,77 ± 0,10	565 ± 31		309 ± 46
15	725	1,55 ± 0,08	647 ± 30		311 ± 50
16	711	1,67 ± 0,06	600 ± 21		315 ± 38
17	685	2,04 ± 0,18	490 ± 47		285 ± 59

Tabelle A 6.1:

Probe: 5 1 5		KBr + 500 ppm TlBr	^{81}Br	15,00 MHz
Nr.	T	T_1	T_1^{-1}	
	(°C)	(ms)	(s $^{-1}$)	
1	98	64,2	15,5	
2	193	40,6	24,6	
3	294	27,3	36,6	
4	406	21,6	46,3	
5	461	17,3	57,8	
6	237	33,8	29,6	
7	556	14,1	70,9	
8	623	10,3	97,1	
9	705	5,18	193,1	
10	197	43,9 ± 0,7	22,8 ± 0,4	
11	297	30,3 ± 0,3	33,0 ± 0,3	
12	398	22,8 ± 0,3	43,9 ± 0,6	
13	498	17,1 ± 0,2	58,5 ± 0,7	
14	600	12,2 ± 0,1	82,0 ± 1,0	
15	702	5,58 ± 0,04	179,2 ± 1,2	

Tabelle A 7.1:

Probe: 5 9 8		KBr + 2170 ppm SrBr ₂		⁸¹ Br		15,00 MHz	
Nr.	T	T ₁		T ₁ ⁻¹		Δ T ₁ ⁻¹	
	(°C)	(ms)		(s ⁻¹)		(s ⁻¹)	
1	23	101,4	± 1,9	9,9 ± 0,2		0	
2	97	66,7	± 0,9	15,0 ± 0,2		0	
3	159	34,0	± 0,4	29,4 ± 0,3		8 ± 2	
4	198	7,1	± 0,1	140,3 ± 1,6		115 ± 4	
5	225	5,2	± 0,3	193 ± 10		165 ± 12	
6	258	5,3	± 0,2	189 ± 5		158 ± 7	
7	280	3,89	± 0,03	257 ± 2		224 ± 5	
8	251	6,7	± 0,2	149 ± 4		118 ± 5	
9	302	4,0	± 0,4	251 ± 20		216 ± 22	
10	325	3,0	± 0,3	339 ± 34		301 ± 37	
11	360	1,54	± 0,04	649 ± 17		607 ± 20	
12	396	0,61	± 0,02	1640 ± 53		1593 ± 56	
13	176	20,7	± 0,5	48,3 ± 1,1		27 ± 3	
14	416	0,38	± 0,01	2639 ± 40		2589 ± 43	
15	447	0,31	± 0,01	3185 ± 100		3130 ± 104	
16	465	0,30	± 0,01	3333 ± 105		3276 ± 110	
17	212	6,0	± 0,3	167 ± 7		141 ± 9	
18	479	0,29	± 0,02	3504 ± 95		3444 ± 100	
19	400	0,53	± 0,01	1887 ± 37		1840 ± 40	
20	507	0,27	± 0,01	3704 ± 130		3640 ± 135	

Tabelle A 7.2:

Probe: 6 0 4		KBr + 129 ppm SrBr ₂		⁸¹ Br	15,00 MHz
Nr.	T	T ₁	T ₁ ⁻¹	Δ	T ₁ ⁻¹
	(°C)	(ms)	(s ⁻¹)		(s ⁻¹)
1	113	57,5 ± 0,7	17,4 ± 0,3	0	
2	168	32,3 ± 1,0	31,0 ± 1,0	10 ± 3	
3	187	17,4 ± 0,3	57,6 ± 0,6	35 ± 3	
4	202	12,5 ± 0,3	80,2 ± 1,3	55 ± 4	
5	214	8,56 ± 0,20	117 ± 3	90 ± 5	
6	223	7,45 ± 0,20	134 ± 4	106 ± 6	
7	231	6,54 ± 0,10	153 ± 2	124 ± 4	
8	250	5,82 ± 0,30	172 ± 9	142 ± 11	
9	263	4,49 ± 0,20	223 ± 9	192 ± 11	
10	280	4,28 ± 0,10	234 ± 3	200 ± 5	
11	308	4,24 ± 0,15	236 ± 8	200 ± 10	
12	326	4,21 ± 0,08	238 ± 5	200 ± 8	
13	297	3,95 ± 0,05	253 ± 3	218 ± 5	
14	260	4,48 ± 0,05	223 ± 3	181 ± 6	
15	402	4,43 ± 0,06	226 ± 4	178 ± 6	
16	446	4,50 ± 0,20	222 ± 11	168 ± 15	
17	502	4,65 ± 0,20	215 ± 9	151 ± 14	
18	558	3,56 ± 0,10	281 ± 8	205 ± 14	
19	615	2,34 ± 0,15	428 ± 22	330 ± 30	
20	665	1,64 ± 0,05	609 ± 16	471 ± 26	
21	717	1,10 ± 0,02	910 ± 10	694 ± 24	

Tabelle A 7.3:

Probe: 4 9 9		KBr + 16 ppm SrBr ₂		⁸¹ Br	15,00 MHz
Nr.	T	T ₁	T ₁ ⁻¹	Δ T ₁ ⁻¹	
	(°C)	(ms)	(s ⁻¹)	(s ⁻¹)	
1	251	8,65 ± 0,07	115,6 ± 0,9	86 ± 3	
2	268	7,95 ± 0,23	125,8 ± 3,6	94 ± 6	
3	231	10,6 ± 0,2	94,1 ± 1,5	65 ± 4	
4	280	8,17 ± 0,05	122,4 ± 0,8	89 ± 4	
5	298	9,01 ± 0,15	111,0 ± 2,0	76 ± 4	
6	348	11,8 ± 0,3	85,1 ± 1,3	44 ± 5	
7	210	19,3 ± 0,3	51,7 ± 1,0	26 ± 3	
8	322	10,5 ± 0,2	95,5 ± 1,5	59 ± 4	

Tabelle A 8.1:

Probe: 7 8 6		KCl + 445 ppm CuCl		³⁵ Cl	21,67 MHz
Nr.	T	T ₁	T ₁ ⁻¹	Δ T ₁ ⁻¹	
	(°C)	(ms)	(s ⁻¹)	(s ⁻¹)	
1	446	61,7 ± 0,6	16,2 ± 0,2	15,4 ± 0,3	
2	750	44,9 ± 1,0	22,3 ± 0,6	18,9 ± 0,9	
3	508	15,3 ± 0,2	65,4 ± 0,5	64,5 ± 0,6	
4	600	4,50 ± 0,17	224,4 ± 3,1	223,2 ± 3,3	
5	616	4,56 ± 0,07	219,1 ± 3,3	217,8 ± 3,5	
6	637	5,19 ± 0,05	192,6 ± 1,8	191,1 ± 2,0	
7	559	5,98 ± 0,19	167,1 ± 5,5	166,1 ± 5,6	
8	590	4,39 ± 0,05	228,0 ± 3,0	226,8 ± 3,2	
9	665	7,80 ± 0,12	128,0 ± 2,0	126,3 ± 2,2	
10	707	12,82 ± 0,09	78,0 ± 0,4	75,6 ± 0,6	
11	613	4,51 ± 0,01	221,5 ± 0,5	220,2 ± 0,7	
12	578	4,64 ± 0,07	215,0 ± 4,0	213,9 ± 4,1	
13	605	4,36 ± 0,04	229,3 ± 1,9	228,1 ± 2,1	
14	532	9,28 ± 0,29	107,8 ± 3,4	106,9 ± 2,5	
15	485	23,40 ± 0,34	42,7 ± 0,6	41,9 ± 0,7	
16	600	4,33 ± 0,05	231,0 ± 3,0	229,8 ± 3,2	

Tabelle A 8.2:

Probe: 6 5 3		KCl + 96 ppm CuCl		³⁵ Cl		21,67 MHz	
Nr.	T	T ₁	T ₁ ⁻¹		Δ T ₁ ⁻¹		
	(°C)	(ms)	(s ⁻¹)		(s ⁻¹)		
1	116	3580	± 160		0		
2	259	1551	± 40		0,19 ± 0,07		
3	386	418	± 6		1,72 ± 0,08		
4	509	59,1	± 2,1		16,0 ± 0,7		
5	567	27,8	± 1,3		34,9 ± 1,9		
6	605	25,6	± 1,3		37,9 ± 1,4		
7	650	31,8	± 0,5		29,8 ± 0,7		
8	721	82,6	± 0,8		9,3 ± 0,4		
9	626	25,6	± 0,5		37,7 ± 1,0		
10	538	35,2	± 1,5		24,4 ± 1,3		
11	587	26,6	± 2,6		36,4 ± 4,1		
12	728	96,6	± 1,3		7,3 ± 0,5		
13	684	50,1	± 0,3		18,0 ± 0,4		
14	757	134,5	± 2,5		3,8 ± 0,5		
15	460	149,5	± 1,5		5,9 ± 0,1		

Tabelle A 8.3:

Probe: 6 5 4		KCl + 53 ppm CuCl		^{35}Cl	21,67 MHz
Nr.	T	T_1	T_1^{-1}	ΔT_1^{-1}	
	(°C)	(ms)	(s ⁻¹)	(s ⁻¹)	
1	444	292 ± 8	3,42 ± 0,09	2,6 ± 0,2	
2	523	76,2 ± 1,4	13,1 ± 0,3	12,2 ± 0,4	
3	555	54,6 ± 1,4	18,3 ± 0,5	17,3 ± 0,6	
4	601	43,3 ± 1,7	23,1 ± 0,9	21,9 ± 1,0	
5	640	49,0 ± 0,8	20,4 ± 0,4	18,8 ± 0,6	
6	730	108,7 ± 0,8	9,20 ± 0,07	6,3 ± 0,4	
7	682	75,1 ± 0,8	13,3 ± 0,1	11,4 ± 1,0	
8	616	40,8 ± 1,1	24,5 ± 0,6	23,2 ± 0,7	
9	591	43,5 ± 3,5	23,0 ± 2,0	21,8 ± 2,1	

Tabelle A 8.4:

Probe: 6 5 5		KCl + 24 ppm CuCl		^{35}Cl	21,67 MHz
Nr.	T	T_1	T_1^{-1}	ΔT_1^{-1}	
	(°C)	(ms)	(s ⁻¹)	(s ⁻¹)	
1	471	329 ± 8	3,04 ± 0,08	2,2 ± 0,2	
2	525	150,3 ± 1,9	6,65 ± 0,08	5,7 ± 0,2	
3	560	104,6 ± 1,1	9,56 ± 0,10	8,5 ± 0,2	
4	600	104 ± 5	9,6 ± 0,5	8,4 ± 0,7	
5	680	127,6 ± 2,4	7,84 ± 0,25	5,3 ± 0,5	
6	738	125,3 ± 1,5	7,98 ± 0,10	1,4 ± 0,7	
7	645	103,2 ± 1,3	9,69 ± 0,14	8,0 ± 0,3	
8	620	91,3 ± 1,0	11,0 ± 0,2	9,6 ± 0,3	
9	580	89,7 ± 1,6	11,1 ± 0,2	10,0 ± 0,3	
10	603	98,9 ± 3,3	10,1 ± 0,4	8,8 ± 0,6	

Tabelle A 9.1:

Probe: 6 8 3		LiCl + 293 ppm CuCl		^{35}Cl	21,674 MHz
Nr.	T	T_1	T_1^{-1}	ΔT_1^{-1}	
	(°C)	(ms)	(s ⁻¹)	(s ⁻¹)	
1	83	685 ± 15	1,46 ± 0,03	0,66 ± 0,25	
2	301	574 ± 12	1,74 ± 0,04	0,49 ± 0,25	
3	440	21,7 ± 1,2	46,1 ± 2,4	43,1 ± 2,6	
4	392	84,0 ± 4,0	11,9 ± 0,6	9,6 ± 0,8	
5	467	11,8 ± 1,8	84,8 ± 6,4	81,3 ± 6,6	
6	587	27,0 ± 0,9	37,0 ± 1,3	30,0 ± 1,8	
7	563	15,9 ± 0,4	62,7 ± 1,7	56,7 ± 2,1	
8	142	503 ± 10	1,81 ± 0,04	0,96 ± 0,24	
9	497	8,0 ± 0,6	125,0 ± 9,3	121,0 ± 9,5	
10	545	10,8 ± 0,7	92,3 ± 6,0	86,9 ± 6,3	
11	521	6,90 ± 0,19	145 ± 4	140,3 ± 4,3	
12	536	10,0 ± 1,2	100 ± 13	94,8 ± 13,3	
13	506	7,25 ± 0,60	138 ± 12	133,7 ± 12,2	

Tabelle A 9.2:

Probe: 6 8 1		LiCl + 116 ppm CuCl		^{35}Cl		21,674 MHz	
Nr.	T	T_1		T_1^{-1}		ΔT_1^{-1}	
	(°C)	(ms)		(s ⁻¹)		(s ⁻¹)	
1	99	543	± 37	1,84 ± 0,12		1,04 ± 0,32	
2	298	730	± 11	1,37 ± 0,02		0	
3	427	74,6	± 2,2	13,4 ± 0,4		10,6 ± 0,6	
4	503	18,5	± 1,2	54,2 ± 3,4		50,0 ± 3,6	
5	465	30,5	± 2,3	32,8 ± 2,6		29,4 ± 2,8	
6	204	815	± 39	1,23 ± 0,06		0	
7	382	170	± 4	5,88 ± 0,14		3,73 ± 0,34	
8	517	17,27	± 0,59	57,9 ± 1,9		53,3 ± 3,2	
9	591	44,3	± 0,7	22,6 ± 0,4		15,5 ± 1,0	
10	549	22,3	± 0,5	44,8 ± 1,0		39,2 ± 1,4	
11	531	18,6	± 0,7	53,8 ± 2,0		48,8 ± 2,3	
12	569	31,7	± 0,5	31,5 ± 0,5		25,2 ± 0,9	

Tabelle A 9.3:

Probe: 6 8 4		LiCl + 77 ppm CuCl		^{35}Cl	21,674 MHz
Nr.	T	T_1	T_1^{-1}	ΔT_1^{-1}	
	(°C)	(ms)	(s ⁻¹)	(s ⁻¹)	
1	405	132,3 ± 1,8	7,56 ± 0,10	5,16 ± 0,30	
2	477	38,0 ± 1,4	26,3 ± 1,0	22,6 ± 1,2	
3	503	30,8 ± 1,7	32,5 ± 1,8	28,2 ± 2,0	
4	443	69,0 ± 4,7	14,5 ± 0,8	11,4 ± 1,0	
5	502	28,0 ± 2,3	35,7 ± 3,2	31,5 ± 3,4	
6	544	32,98 ± 0,96	30,32 ± 0,29	24,9 ± 0,6	
7	583	60,2 ± 4,7	16,6 ± 1,4	9,9 ± 1,8	
8	517	27,7 ± 1,2	36,1 ± 1,6	31,4 ± 1,9	
9	508	28,4 ± 1,0	35,2 ± 1,2	30,8 ± 1,4	

Tabelle A 9.4:

Probe: 6 8 5		LiCl + 45 ppm CuCl		^{35}Cl	21,68 MHz
Nr.	T	T_1	T_1^{-1}	ΔT_1^{-1}	
	(°C)	(ms)	(s ⁻¹)	(s ⁻¹)	
1	23	2810 ± 50	0,36 ± 0,01	0	
2	86	552 ± 18	1,81 ± 0,06	1,06 ± 0,26	
3	410	180 ± 6	5,57 ± 0,18	3,07 ± 0,38	
4	447	85,9 ± 1,1	11,64 ± 0,14	8,54 ± 0,34	
5	472	61,0 ± 3,9	16,4 ± 1,1	12,85 ± 1,30	
6	502	47,4 ± 2,4	21,1 ± 1,1	16,90 ± 1,30	
7	510	44,4 ± 5,2	22,5 ± 3,0	18,10 ± 3,20	
8	524	45,9 ± 4,6	21,8 ± 2,4	17,00 ± 2,70	
9	551	58,5 ± 0,7	17,10 ± 0,18	11,50 ± 0,48	
10	588	75,4 ± 2,5	13,27 ± 0,43	6,32 ± 0,93	

Tabelle A 9.5:

Probe: 6 8 6		LiCl + 54 ppm CuCl		³⁵ Cl		5,00 MHz	
Nr.	T	T ₁		T ₁ ⁻¹		Δ T ₁ ⁻¹	
	(°C)	(ms)		(s ⁻¹)		(s ⁻¹)	
1	26	1560	± 60	0,649	± 0,024	0	
2	108	171	± 27	5,85	± 0,80	5,00	± 1,10
3	192	704	± 111	1,42	± 0,20	0	
4	447	10,6	± 0,4	94,3	± 3,4	90,2	± 3,7
5	477	10,9	± 0,6	91,7	± 4,7	86,4	± 5,0
6	499	14,7	± 0,4	68,0	± 1,8	61,6	± 2,2
7	83	256,4	± 30,7	3,90	± 0,53	3,20	± 0,83
8	428	12,0	± 1,0	83,3	± 6,4	79,7	± 6,7
9	460	9,62	± 0,41	104,0	± 4,5	99,4	± 4,8
10	323	133,0	± 6,0	7,52	± 0,33	6,0	± 0,7
11	375	43,1	± 0,6	23,20	± 0,31	20,9	± 0,6
12	406	22,6	± 1,3	44,2	± 2,7	41,2	± 3,0
13	431	12,4	± 0,8	80,4	± 5,4	76,8	± 5,7

Lebenslauf

22.08.1950	Klaus-Peter Henke, geboren in Kiel als Sohn des technischen Angestellten Walter Henke und seiner Ehefrau Margot geb. Ring
seit 1953	wohnhaf in Bochum
April 1957	Besuch der Evangelischen Volksschule in Bochum
April 1961	Schüler des Staatlichen Gymnasiums Bochum
Juni 1970	Reifeprüfung
Oktober 1970	Wehrdienst
Oktober 1972	Beginn des Mathematik- und Physikstudiums für Lehramt an der Ruhr-Universität Bochum
Oktober 1975	Immatrikulation für das Fach Chemie an der Ruhr-Universität Bochum
Dezember 1975	Eheschließung mit Frau Hannefriede geb. Herchenröder
April 1978	Vordiplom im Studiengang Chemie
Oktober 1981	Hauptdiplom am Lehrstuhl Analytische Chemie bei Prof. Dr. G. Bergmann
anschließend	Doktorarbeit am Lehrstuhl Physikalische Chemie bei Prof. Dr. H. Richterling
seit 01.02.1984	wissenschaftlicher Mitarbeiter

FOTODRUCK J. MAINZ GmbH
Neupforte 13, Nähe Markt, D-5100 Aachen
Telefon: (0241) 27305 und (0241) 38606